

**Beitrag zur Kenntniss der Inhaltsstoffe
und Zubereitungen des Carrageens**

Krafft-Christian Beringer



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555215_0029

Beitrag zur Kenntnis der Inhaltsstoffe und Zubereitungen
des Carrageens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Krafft-Christian Beringer

aus

Berlin

Januar 1958

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Springer
2. Prof. Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: 26.FEB. 1958

Dem Andenken
meiner lieben, verstorbenen Eltern
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München (Direktor Prof. Dr. Eugen Ba m a n n) in der Zeit vom 20. Mai 1953 bis zum 30. September 1957 durchgeführt und musste zwangsläufig zweimal eine vierteljährliche Unterbrechung erfahren.

Die Untersuchungen leitete Herr Prof. Dr. Rudolf Springer, von dem ich auch die Anregung zur Arbeit erhielt. An dieser Stelle darf ich meinen Dank für die stete Anteilnahme und Förderung, für seinen Rat bei allen auftauchenden Fragen und Schwierigkeiten zum Ausdruck bringen.

Herrn Prof. Dr. Eugen Ba m a n n möchte ich für wertvolle Anregungen und für sachliche Unterstützung herzlich danken.

Auch Herrn Prof. Dr. Ludwig Hörham mer, Direktor des Institutes für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, danke ich für die Förderung, die ich während meines Studiums an der Universität München erfahren habe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Problemstellung	3
C. Ergebnisse der Untersuchungen	3
I. Bindungsformen des Schwefels im Carrageen	3
1. Einzelergebnisse	3
a) Schwefelgehalt	3
b) Sulfidschwefel	4
c) Sulfatschwefel	4
d) Esterschwefel	9
e) Aminosäureschwefel	11
2. Bilanzmässige Gegenüberstellung	14
II. Zusammenhänge zwischen Trockenrückstand, Schwefelgehalt und Viskosität von wässrigen Carrageenausügen	17
1. Kaltextrakt	17
2. Heisseextrakt	20
III. Über die „Carrageenine“ der Kalt- und Heissextrakte	22
IV. Kationenbindung und Eigenschaften von definierten, mittels Kationenaustauschern hergestellten Salzen der Carrageenine	32
D. Anordnung der Versuche	36
I. Beschreibung der Substanz, Bereitung der Extrakte	36
II. Analytische Verfahren und deren spezielle Ausgestaltung für vor- liegenden Verwendungszweck	36
1. Chemische Verfahren	36
a) Ermittlung des Schwefels in seinen verschiedenen Bindungsformen	36
Gesamtschwefel	36
Sulfatschwefel	36
Sulfidschwefel	36
Aminosäureschwefel	37
Mikroschwefelbestimmung	38
b) Ermittlung anorganischer Bestandteile	39
c) Ionenaustauscherverfahren	40

	Seite
2. Physikalisch-chemische Verfahren	40
a) Viskositätsmessung	40
b) Elektrodialyse	40
c) Elektrophorese	41
d) Papierchromatographie	42
e) Sonstige Verfahren	42
E. Zusammenfassung	43
F. Literaturverzeichnis	I-XXVIII

A. Einleitung

Meeresalgen der Familie der Rhodophyceen liefern die Droge Carrageen. Die eigentlichen Stammpflanzen, wie sie das Deutsche Arzneibuch vorschreibt, sind *Chondrus crispus* und *Gigartina mamillosa*. Es werden aber auch einige andere Stammpflanzen in der Literatur für Carrageen angegeben, wie z.B. *Gigartina stellata* (Lit. 54; 55), ferner konnten Bestandteile des Carrageens auch in *Gigartina deciepiens* (Lit. 5), in südafrikanischen (Lit. 203), chilenischen (*Chondrus canaliculatus* und *Gigartina chamissoi*) (Lit. 144) u. in indonesischen Algen (Lit. 64) nachgewiesen werden.

Carrageen gehört zur Gruppe der Schleimdrogen. Seine Schleimstoffe bilden in wässrigen Lösungen hoch viskose, kolloidale Pseudolösungen, die gute Emulgier-, Gelier- und Dispergiereigenschaften besitzen.

Wie aus einer Zusammenstellung des Schrifttums (Tab. 1) hervorgeht, beschäftigte sich eine grosse Zahl von Autoren mit Carrageen, der Chemie seiner Inhaltsstoffe und den mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten. Hinsichtlich seiner chemischen Erforschung sind die Arbeiten von P. HAAS (Lit. 97-102) von hervorragender Bedeutung. Erstmals stellte er fest, dass die Hauptinhaltsstoffe Salze von sauren Schwefelsäureestern sind, die den Polysacchariden sehr nahe stehen. Obwohl die neueren Arbeiten, besonders von M. BUTLER (Lit. 40-43), E. T. DEWAR (Lit. 54; 55), T. DILLON (Lit. 58; 59), R. JOHNSTON (Lit. 119), E. E. und E. G. V. PERCIVAL (Lit. 179; 180), G. E. YOUNG (Lit. 236), W. H. COOK, R. C. ROSE und J. R. COLVIN (Lit. 47; 48), C. R. MASSON (Lit. 145-148), F. A. H. RICE (Lit. 189; 190), D. B. SMITH (Lit. 207; 208) und S. T. BAYLEY (Lit. 16) einen gewissen Einblick in die Konstitution der Carrageen-Inhaltsstoffe gewähren, kann von einer wahren Kenntnis des Aufbaues des Carrageens keineswegs gesprochen werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse erstrecken sich zumeist auf Bruchstücke der im Carrageen vorhandenen Polysaccharide. Sicher ist auf jeden Fall, dass die „Carrageenine“, als solche werden die Schleimstoffe bezeichnet, keine einheitliche Substanz darstellen.

Durch Hydrolyse, Acetylierung, Methylierung und andere Methoden der klassischen Zuckerchemie konnten Bausteine der Polysaccharide isoliert und konstitutionell aufgeklärt werden. So fanden E. G. V. PERCIVAL, E. E. PERCIVAL, J. BUCHANAN, E. T. DEWAR, T. DILLON u.a.m. (Lit. 29; 54; 55; 58; 59; 179; 180) Galaktose-Reste, die in 1,3-Bindung glucosidisch verknüpft und am C₄-Atom mit Schwefelsäure verestert sind. Daneben wurden Xylose, Fructose und Pentosen gefunden.

S. T. BAYLEY (Lit. 16) stellte auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse fest, dass zwischen dem Carrageen und zwei seiner Komponenten, dem K- und dem λ -Carrageenin⁺⁾ , grundsätzliche, strukturelle Unterschiede bestehen, die Faserperiodizität aller drei Substanzen aber 25.2 Å beträgt. Bayley teilt ferner mit, dass K-Carrageenin wahrscheinlich verzweigte Struktur besitzt, wobei die Hauptkette aus zwei Trisaccharid-Einheiten besteht. Diese setzen sich wiederum aus zwei sulfatierten D-Galaktose-Resten in α -1,3-Bindung und einem 3,6-anhydro-D-Galaktose-Rest in β -1,4-Bindung zusammen, wobei von jeder 25.2 Å Periode der Hauptkette ein einzelner 3,6-anhydro-D-Galaktose-Rest abzweigt, welcher über das C₆-Atom eines sulfatierten D-Galaktose-Restes mit der Hauptkette verbunden zu sein scheint. Das λ -Carrageenin dagegen kann aus drei Disaccharid-Einheiten bestehen, von denen die meisten je zwei sulfatierte D-Galaktose-Reste in α -1,3-Bindung aufweisen.

Diese, aus einer grossen Zahl herausgegriffenen Angaben zeigen, aus wie vielen Bausteinen Carrageen zusammengesetzt ist.

Bemerkenswert vom physiologisch-chemischen Standpunkt aus ist die Tatsache, dass Carrageen der schwefelreichste Organismus zu sein scheint, den wir überhaupt kennen. Gegenüber dem Meereswasser, das die einzige Schwefelquelle darstellt, ist in der Droge eine Anreicherung des Schwefels im Verhältnis 1 : 72 (berechnet auf Trockensubstanz der Droge) erfolgt.

Neuerdings haben die Carrageen-Inhaltsstoffe als Heparinoide (Tab. 1, C) (so bezeichnet man die stark blutgerinnungshemmenden Stoffe mit Heparinwirkung) eine weitere medizinische Bedeutung gewonnen.

⁺⁾ K-Carrageenin: Fraktion, die durch Fällung mit einer KCl-Lösung aus einem wässrigen Carrageenauszug entsteht.

λ -Carrageenin: der in der Lösung verbleibende Rückstand.

Tabelle 1

Aufteilung der Literatur in Sachgebiete

(Zahl = Nr. des Literaturzitates)

A	Chemische u. physikalische Untersuchung, des Carrageen, sowie einzelner Fraktionen	B		C	D	E
		Lebensmittelchemie	Medizinische Anwendung und Wirkung			
		2				
		3				
13	196	10			6	19
16	202	11	21		18	20
17	207	24	57		44	176
26	208	53	65		45	203
29	211	61	66		78	
31 - 41	216	70	67		120	G
43	226	82	113		121	
47	229	84	197		155	Carrageen
48	236 - 238	85	217		157	Austausch:
49		87	227		158	Pflanzen
51		101			159	und
54	F	108	H		164	Mittel
55	Analyt.	110	Herstell.		172	1
58	Methoden	124	von		228	5
59	zur Unter-	129	Schleimen		235	64
60	scheidung	154	und			131
62	von ander.	162	Beimischung		I	132
	Schleimen					

71	28	168	des Carrageen	Carrageen als	203
75	30	169			L
76	44	170		Emulgier-	Gewinnung
80	70	172	25	Gelier-	v. Carra-
87	71	173	83	Disperg.-	geeninen
88	114	183	109	mittel	aus neuen
89	128	188	115		Stammpfl.
90	149	191	172	14	26
95 - 103	171	193	181	45	144
106		197	204	75	203
108	K	206	205	80	
119	Anatomie	212	213	122	
126	und	215	214	127	
130	Inhalts-	228	N	167	
136	stoffe	230	Sonstige	182	
137		231	industr.	232	
139			Anwendung	233	
145 - 148	112	M		O	
153	117	Kosmetik	4	Unter-	
163	123		22	schiedl.	
165	221	7	27	Zusammen-	
166	222	8	92	setzung	
170	225	52	93	des	
179		63	150	Carrageen	
180		91	156	nach Sam-	
189		116	174	melort u.	
190		177	198	-zeit	
192		201	199		
194			218	40	
				42	

B. Problemstellung

Die vorliegenden Untersuchungen verfolgen zunächst das Ziel, erstmalig eine Bilanz des in der Droge Carrageen enthaltenen Schwefels aufzustellen, wobei das Hauptinteresse den anorganischen Bindungsformen, Sulfid- und Sulfat-schwefel und den organischen Bindungsformen, organischer Sulfat- (Esterschwefel) und Aminosäureschwefel (Cystin, Cystein, Methionin) gelten sollte. Die Untersuchungen beschränken sich nicht auf das Carrageen als Substanz, sondern erstrecken sich auch auf Zubereitungen, besonders die wässrigen Kalt- und Heissauszüge.

Hier interessiert, welche Beziehungen zwischen Schwefelgehalt, Bindungsformen des Schwefels und Viskosität der wässrigen Lösungen bestehen.

Weiterhin sollte festgestellt werden, ob der Polysaccharid-Anteil der sauren Schwefelsäureester für die Eigenschaften der „Carrageenine“ allein verantwortlich zu machen ist, oder ob auch die Metallanteile eine Rolle spielen. Es galt daher zunächst, die ursprünglichen Metallbindungen festzustellen. Ionenaustauschreaktionen sollten es ermöglichen, definierte Salze zu gewinnen, um deren Eigenschaften beobachten zu können. Zwangsläufig müssen die hier durchzuführenden Untersuchungen und Betrachtungen, bei denen das Problem der Schwefelverbindungen im Vordergrund steht, auch auf die Bindungsformen innerhalb des Saccharid-Anteils hinführen, die nicht unbeachtet bleiben sollen.

C. Ergebnisse der Untersuchungen

I. Schwefelbilanz des Carrageens

1. Einzelergebnisse

a) Der Schwefelgehalt des vorliegenden Carrageens beträgt 6.50%
(= 19.4% SO_4). Dieser Gesamtschwefelgehalt kann natürlich nur für die hier untersuchte Droge absolute Gültigkeit besitzen, da die Umwelteinflüsse (Standort, Klima, Sammelzeit usw.) (Lit. 40; 42) der Stammpflanze zu Schwankungen der Schwefelwerte und auch der übrigen Bestandteile des Carrageens führen. Die Schwefelgehalte verschiedener Drogen erstrecken sich über einen grösseren Bereich, in den sich der obige Wert aber einfügt (Tab. 2, s. S. 4).

Tabelle 2

Gesamtschwefelgehalt
verschiedener Carrageenproben

Autor	Schwefel ‰	Sulfat ‰
M. Masters (149)	5.43	16.2
R. Woller (234 a)	5.12	15.3
"	6.78	20.2
"	7.37	22.0
Eigenes Ergebnis	6.50	19.4

b) Anorganischer sulfidischer Schwefel ist nicht nachzuweisen.

c) Der anorganische Sulfatschwefel des Carrageens beträgt 0.16 ‰
(= 0.47 ‰ SO_4'') und macht 2.46 ‰ (= 7.35 ‰ SO_4'') des Gesamtschwefels
des Carrageens aus.

Mit der Anwesenheit von anorganischem Sulfatschwefel, besser gesagt von Sulfat-Ionen, war zu rechnen, da den Stammpflanzen des Carrageens als einzige Schwefelquelle das sulfathaltige Meereswasser zur Verfügung steht. Das Meereswasser enthält durchschnittlich 0.09 ‰ Schwefel (= 0.27 ‰ SO_4''), der in Form schwefelsaurer Salze, also in ionisiertem Zustand vorliegt. Das Sulfat-Ion, welches das Anfangs- und Endglied des Schwefelstoffwechsels in der belebten Natur darstellt, gelangt durch Diffusion in das Innere der Pflanze, wo der Sulfatschwefel durch Veresterungs- und Reduktionsvorgänge in arteigene Stoffe eingebaut wird. In vorliegendem Falle erfährt er eine ausserordentliche Speicherung.

Der quantitative Nachweis des Sulfat-Ions gestaltet sich ausserordentlich schwierig, da der wässrige Carrageenauszug auf Grund seiner schleimigen, viskosen Natur eine direkte Fällung des Sulfates nicht gestattet. Klärungs- und Fällungsversuche (z.B. mit Alkohol) stellen keine Verbesserung dar, da der voluminöse, hydrophile Niederschlag absorbtiv soviel Sulfat festhält, dass in dem Filtrat kein zutreffender Sulfatwert ermittelt werden kann. Auch fällt Alkohol die Schleimstoffe nicht quantitativ. Ein vollständiges Filtrieren und Auswaschen ist auf Grund des kolloidalen Charakters der Fällung nicht gewährleistet.

Wird das Carrageen zur Sulfatbestimmung mit aggressiven, besonders sauren Agenzien, behandelt, so tritt eine Hydrolyse besagter Ester ein, wodurch ein hoher Sulfatgehalt vorgetäuscht wird. Nach vollständiger Salzsäurehydrolyse sind 93% des Gesamtschwefels als Sulfatschwefel nachzuweisen.

Die Dialyse, die im allgemeinen zur Abtrennung anorganischer Ionen aus kolloidalen Substanzen Anwendung findet, stellt ebenfalls keine bessere Lösung dar, da die stark absorbtiv gebundenen Ionen eine so lange Dialysenzeit zu ihrer Entfernung beanspruchen, dass das Dialysat währenddessen durch Alterungserscheinungen (Lit. 95) und Tätigkeit von Mikroorganismen Veränderungen erfährt, die sich zunächst durch Fäulnisgeruch, Abnahme der Viskosität und Auftreten eines Niederschlages bemerkbar machen. Diese Alterung führt also offensichtlich zu einer strukturellen Veränderung des kolloidalen Gefüges, wobei nicht vorauszusehen ist, inwieweit hydrolytische Vorgänge auch hier eine Verfälschung des wahren Sulfatgehaltes herbeiführen. Zur Dialyse werden grosse Wassermengen benötigt, aus denen das Sulfat-Ion gefällt werden müsste.

Da die Dialyse grundsätzlich einen gangbaren Weg zur Abtrennung anorganischer Bestandteile darstellt, musste ein Verfahren gesucht werden, bei welchem die Nachteile der Anwendung grosser Wassermengen und der langen Dialysenzeit ausgeschaltet sind. Die Elektrodialyse führte hier zum Ziel.

Es ist bereits berichtet, dass Carrageen in der Hauptsache aus einem Gemisch verschiedener Polysaccharide besteht, die mit Schwefelsäure verestert sind. Es handelt sich hierbei um Salze saurer Ester, die in wässriger Lösung dissoziieren. Der pH-Wert wässriger Carrageenauszüge liegt zwischen 6 und 7. Neben diesen Substanzen befinden sich im Carrageen anorganische Salze und Eiweissstoffe. Letztere stören die Elektrodialyse nicht.

Wird das Carrageenpulver in der Mittelzelle des hier angewandten 3-Zellen-Elektrodialysenapparates suspendiert und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, so tritt zunächst eine Wanderung aller Anionen und Kationen, gleichgültig ob organischer oder anorganischer Natur, zu den betreffenden Elektroden ein, auch des sauren Estersulfat-Anions. Eine Trennung der kleinen und grossen Ionen, speziell des Sulfat-Ions und des Ester-Ions erfolgt an der hier gewählten Membran, die auf Grund ihrer Porengrösse nur dem Sulfat-Ion Durchtritt gewährt, während das Ester-Ion zurückgehalten wird und in der Mittelzelle verbleibt (Abb. 2, I u. II).

Das Sulfat-Ion kann in der Anodenzone ohne Schwierigkeiten nach den üblichen Verfahren quantitativ bestimmt werden. Soweit verlief der Versuch in der erwünschten, theoretisch vorrauszusehenden Form. Die Tatsache aber, dass mit steigender Elektrodialysenzeit kein konstantes Maximum der Schwefelwerte zu

erreichen war (Tab. 3 u. Abb. 1), wurde dahingehend gedeutet, dass während der Elektrodialyse Reaktionen ablaufen, die eine Hydrolyse des Estersulfats zur Folge haben. Durch die Abwanderung der Kationen kommt es zur Ausbildung eines sauren Milieus in der Mittelzelle, in der die freien Monoester zurückbleiben. Bei dem hier vorliegenden pH von 2.0-2.5 neigen die Ester zur Eigenhydrolyse.

In diesem Zusammenhang ist der noch unveröffentlichte Befund von R. SPRINGER und R. KOHN von Interesse, demzufolge die Eigenhydrolyse an verschiedenen Monoschwefelsäureestern in geringem Umfang festgestellt werden konnte, welche bei Temperaturerhöhung eine Zunahme erfährt.

Die Frage, nach welcher Zeit der Elektrodialyse die Sulfat-Ionen des rein anorganischen Sulfates quantitativ in die Anodenzelle gewandert sind, lässt sich auf Grund folgender Überlegungen mit hinreichender Genauigkeit beantworten: Die Differenz der Basen- und Säureäquivalente der Elektrodenzellen ergibt ein Maximum nach etwa drei Stunden (Tab. 4 und Abb. 3). Zu diesem Zeitpunkt dürften die Sulfat-Ionen vollständig in die Anodenzelle gewandert sein und die Esterspaltung noch nicht wesentlich eingesetzt haben. Die Erfassung des Sulfates nach der genannten Zeit in der Anodenzelle ergibt den Wert von 0.47% (= 0.16% Sulfatschwefel).

Tabelle 3

Sulfatschwefel in der Anodenzelle
nach Elektrodialyse einer 0.2proz.
Carrageensuspension in Abhängigkeit von der Zeit

Elektro- dialysen- zeit Std.	Anteil am:	
	Carrageen %	Gesamt- schwefel %
1	0.06	0.92
2	0.11	1.69
3	0.15	2.30
4	0.16	2.46
6	0.18	2.76
9	0.19	2.92

In der Mittelzelle des Elektrodialysenapparates befinden sich zunächst rein anorganische Kationen und Anionen, sowie Anionen, die einen organischen Anteil besitzen, neben undissoziierten organischen Verbindungen, die in diesem Zusammenhang unbeachtet bleiben können (vgl. hierzu auch S. 23).

Nach Einwirkung des elektrischen Stromes wandern die anorganischen Ionen durch das Diaphragma hindurch zu den entsprechenden Elektroden (Abb. 2, I u. II). Der Säuregehalt der Mittelzelle ist, auf Grund des kolloidalen Charakters der Lösung, unmittelbar massanalytisch ausserordentlich schwer zu erfassen. Die Differenz der Basen-Säuren-Äquivalente der Elektrodenzellen gibt indirekt den Säuregrad der Mittelzelle wieder. In der Ausgangslösung des Carrageens (pH 6-7) stehen die elektronegativen und positiven Valenzen sich annähernd gleich stark gegenüber. Somit ist das Basenäquivalent der Katodenzone um den Betrag des in der Mittelzelle verbleibenden elektronegativen Anteils höher als das Säureäquivalent in der Anodenzone (Tab. 4)

Abb. 1 zu Tab. 3

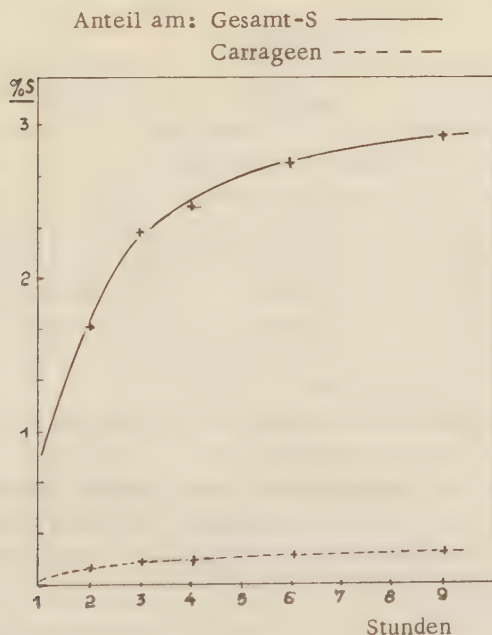
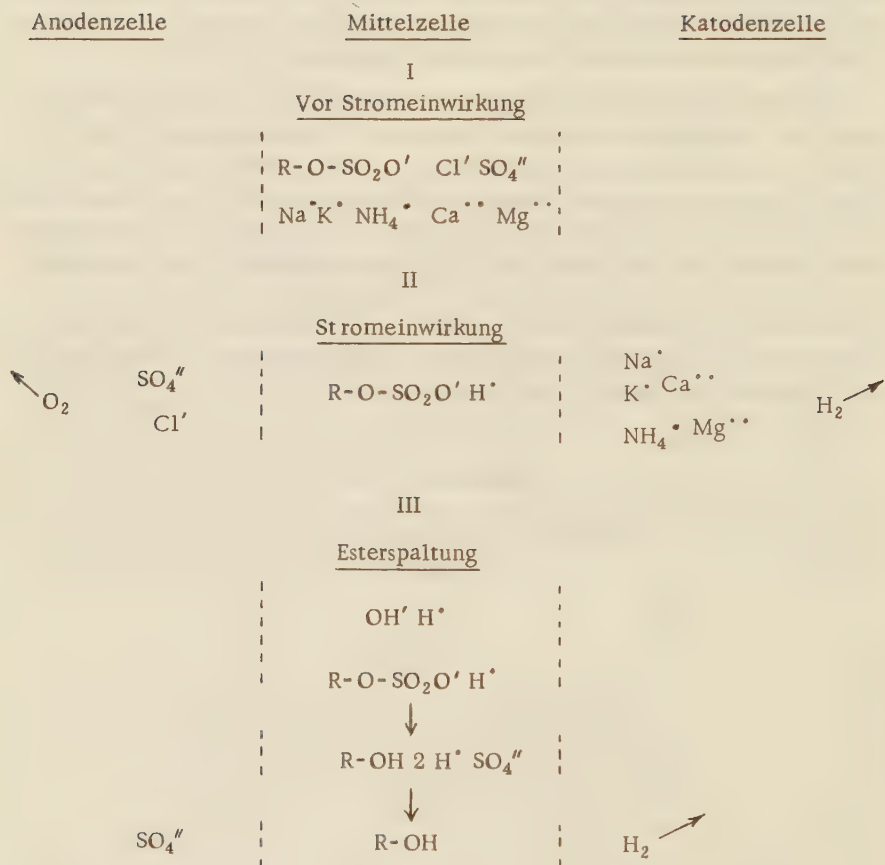


Abb. 2



Tritt nun im Verlauf der Elektrodialyse eine hydrolytische Esterspaltung ein, bei der Sulfat-Ionen in Freiheit gesetzt werden, so wird die Acidität der Anodenzelle erhöht, ohne dass eine äquivalente Menge Kationen die Basizität der Katodenzelle vermehrt (Abb. 2, III). Somit ist das konstante Säuren-Basen-Äquivalent der Elektrodenzellen gestört und es tritt eine Verminderung des ursprünglich ansteigenden Differenzbetrages ein. Dies ist, wie Tab. 4 und Abb. 3 zeigen, auch tatsächlich der Fall.

Das lawinenartige Fortschreiten der Esterspaltung, bedingt durch das Ansteigen der Acidität im Verlauf der Reaktion, wie man es sonst beobachten kann, entfällt hier, da die abgespaltene Schwefelsäure zur Anode abwandert.

Tabelle 4

Basen-Säuren-Gehalte
der Elektrodenzellen nach Elektrodialyse von 0,475 g Carrageen
in 250 ml H₂O in Abhängigkeit von der Zeit

Elektro- dialysen- zeit	<u>Anoden</u>	<u>Katoden</u>	<u>Differenz</u>
	<u>zelle</u>	<u>zelle</u>	
	ml	ml	ml
	0.1	0.1	0.1
Std.	n-Lauge	n-Säure	n-Säure
1	1.54	8.80	7.26
2	2.21	10.01	7.80
3	2.59	10.40	7.81
4	2.68	10.50	7.82
6	2.94	10.55	7.61
9	3.27	10.62	7.35

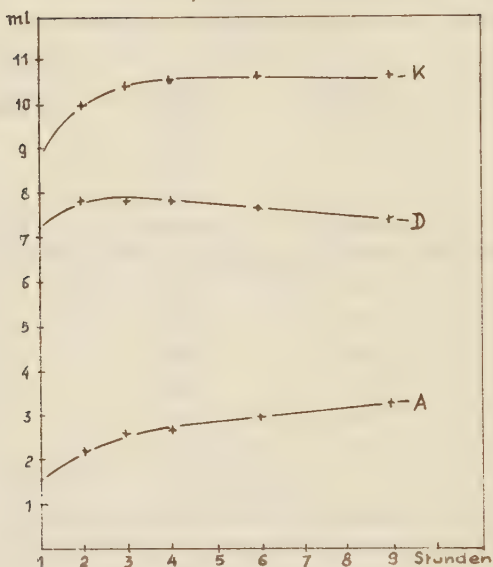
Bei den bisherigen Versuchen ist das Carrageenpulver unmittelbar vor Beginn der Elektrodialyse in der Mittelzelle suspendiert worden. Eine interessante Erscheinung wird beobachtet, wenn wässrige Carrageenkalt- oder Heissmazerate — hierbei resultieren Zubereitungen hoher Viskosität, besonders bei der Heiss-extraktion — der Elektrodialyse unterworfen werden. In der Anodenzelle sind jetzt annähernd nur noch 50% des beim ersten Versuch erhaltenen Sulfatschwefels wiederzufinden. Diese Erscheinung ist durch die mit zunehmender Quellung sich verstärkenden Absorptionskräfte zu erklären, welche offensichtlich stärker sind, als das angelegte elektrische Feld. Eine ähnliche Beobachtung machte R. WOLLER (Lit. 234b) bei den Untersuchungen an roher und gekochter, sowie geronnener Milch. Auch dort machten sich Sorptionskräfte bemerkbar, die einen Teil des Sulfatschwefels der analytischen Erfassung entzogen.

- d) Den Hauptanteil des gesamten im Carrageen vorhandenen Schwefels nimmt mit etwa 83,7% der „Esterschwefel“ ein.

Bei diesen Estern, die schon in den vorangegangenen Abschnitten immer wieder Erwähnung finden mussten, handelt es sich um saure Polysaccharid-schwefelsäureester. Eine direkte Erfassung, wie sie beim Sulfatschwefel erfolgte, ist hier nicht möglich.

Abb. 3 zu Tab. 4

A) ml 1/10-n-Lauge
D u. K) ml 1/10-n-Säure



A = Anoden-; K = Katodenzone D = Differenz

Der Wert von 5.88 bzw. 90.4% (Tab. 5, a) berechnet sich aus den Ergebnissen der Untersuchung des Salzsäurehydrolysates. Dieses enthielt 6.04% Schwefel, das sind 93% des gesamten Schwefels im Carrageen als Sulfat-Ionen. Der Esterschwefel ergibt sich aus der Differenz des im Hydrolysat bestimmten Schwefels und des durch Elektrodialyse ermittelten anorganischen Sulfatschwefels (S. 4 c).

Nach erfolgter Elektrodialyse (Tab. 5, b) ist der Basenüberschuss der Katodenzone — unter der Voraussetzung, dass eine vollständige Abwanderung der Kationen stattgefunden hat — direkt proportional dem Gehalt an sauren Schwefelsäureestern bzw. ihrem Schwefelgehalt. 1 ml 0.1n Lösung des Basenüberschusses entspricht 0.003206 g Esterschwefel. Es ergibt sich ein Esterschwefelwert von 5.27% im Carrageen, wenn der Basenüberschuss von 7.81 ml 0.1n Lösung nach dreistündiger Elektrodialyse (Maximum der Differenzkurve D (Tab. 4 und Abb. 3)) zugrunde gelegt wird.

Tabelle 5
Esterschwefel
im Carrageen

Versuchsanordnung	Anteil am:		
	Carrageen		Gesamt- schwefel
	Schwefel ‰	Sulfat ‰	
a) Erfasst als Sulfatschwefel nach HCl-Hydrolyse, abzüglich des ursprünglichen anorgan. Sulfatschwefels	5.88	17.5	90.4
b) Errechnet aus der Differenz der Säuren-Basen-Äquivalente der Elektrodenzellen nach Elektrodialyse.	5.27	15.7	81.1
c) Mittels HJ abspaltbarer Schwefel, abzüglich des ursprünglichen anorganischen Sulfatschwefels.	5.44	16.2	83.7

Offenbar spielen hier ebenfalls die bereits erwähnten Sorptionskräfte eine nicht zu unterschätzende Rolle. Der auf diese Weise errechnete Gehalt liegt nämlich auch tiefer als derjenige, der sich aus der Erfassung des Sulfidschwefels ergibt, welcher mittels Jodwasserstoffsäure als sogenannter „flüchtiger Schwefel“ aus Sulfat und aus Schwefelsäureestern abgespalten wird (Tab. 5, c). In Modellversuchen ist bei Verwendung eines Polygalakturonsäureschwefelsäureesters der Beweis erbracht worden, dass 100 % des dort vorhandenen esterförmig gebundenen Schwefels (18 %) als Sulfidschwefel wiederzufinden waren. Es wird daher dem sich hier ergebenden Wert von 5.44 ‰ bzw. 83.7 % besondere Bedeutung zugemessen.

e) Sulfat- und Estersulfatschwefel machen wohl den Hauptanteil des Schwefels im Carrageen aus. Es ist jedoch bei der Aufstellung einer Schwefelbilanz zu berücksichtigen, dass die schwefelhaltigen Aminosäuren Cystin, Cystein und Methionin, unter denen besonders letztere als „essentielle“ Aminosäure eine grosse Bedeutung zugeschrieben wird, in nicht zu vernachlässigender Menge vorhanden sein können.

Um die Aminosäuren aus dem Proteinverband zu lösen und so der Erfassung zugänglich zu machen, wurden zwei Verfahren angewandt, die Salzsäure- und die Jodwasserstoffhydrolyse. Letztere erwies sich in diesem Fall bald als unbrauchbar, da der hohe Gehalt an Kohlenhydraten die Bestimmungen, besonders des Methionins, derartig beeinträchtigen, dass keine brauchbaren Ergebnisse resultieren.

Tabelle 6

Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren im Carrageen

	<u>Amino-</u> <u>säuren</u> Anteil am: Carrageen %	<u>Aminosäureschwefel</u> Anteil am:	
		Carrageen %	Gesamt- schwefel %
Methionin	nicht erfassbar		
Cystin	0.37	0.11	1.61
Cystein	0.05	0.01	0.18

Im Salzsäurehydrolysat war Methionin nicht erfassbar. Auch A. MAZUR und H. T. CLARK (Lit. 151) bestätigen diesen Befund. Cystin und Cystein sind nur in sehr geringen Mengen vorhanden, ihr Schwefelgehalt macht zusammen nur 1.79 % des Gesamtcarrageenschwefels aus (Tab. 6).

Die bei der Hydrolyse anfallenden Huminsubstanzen sind recht beträchtlich (23.7 % des Carrageens). Sie enthalten noch Spuren von Schwefel (0.213 %/Humin), entsprechend einem Anteil von 0.78 % des Carrageengesamtschwefels. Dieser Huminschwefel bildet sich, wie R. SPRINGER und K. E. QUENTIN (Lit. 209) nachweisen konnten, zum Teil auf Kosten des Cysteinschwefels. Trotzdem soll hier der Huminschwefel unberücksichtigt bleiben, da ein Teil von ihm auch Sulfat-schwefel sein dürfte, der bei der Hydrolyse aus den Schwefelsäureestern entstanden ist und in den Huminsubstanzen, trotz kräftigen Auswaschens, verbleibt.

Das hier angezeigte Verhältnis von Cystin/Cystein dürfte nicht dem in der Alge entsprechen, da während der Salzsäurehydrolyse Reaktionen eintreten, die zu einer Veränderung dieses Verhältnisses führen (Lit. 210).

Abb. 4

Aminosäuren des Carrageens
(Zweidimensionale Papierchromatographie)

I	Cystin	V	Thyrosin; Alanin
II	Asparaginsäure	VI	Valin
III	Glutaminsäure	VII	Leucin; Isoleucin
IV	Glycin; Threonin	VIII	Phenylalanin
	IX		Prolin



Die papierchromatographische Analyse zeigt die Anwesenheit einer ganzen Reihe von Aminosäuren, auch Cystin. Methionin ist nicht zu finden (Abb. 4).

2. Bilanzmässige Gegenüberstellung

Tabelle 7

Bindungsformen des Schwefels im Carrageen

Bindungsformen des Schwefels	Ermittelt durch:			
	A		B	
	Einzelbestimmungen Anteil am:		Salzsäurehydrolyse Anteil am:	
	Carrageen	Gesamt- schwefel %	Carrageen %	Gesamt- schwefel %
Gesamtschwefel	6.50	100.00	6.50	100.00
			im Hydrolysat:	
Sulfatschwefel	0.16	2.46	6.04 ^{†)}	93.00
Esterschwefel	5.44	83.70		
Aminosäureschwefel	0.12	1.79		
Cystinschwefel			0.11	1.61
Cysteinschwefel			0.01	0.18
Huminschwefel			0.05	0.78
Summe	5.72	87.95	6.21	95.57
Nicht erfassbarer Schwefel	0.78	12.05	0.29	4.43
	6.50	100.00	6.50	100.00

^{†)} Sulfat- und Esterschwefel werden im Salzsäurehydrolysat gemeinsam bestimmt.

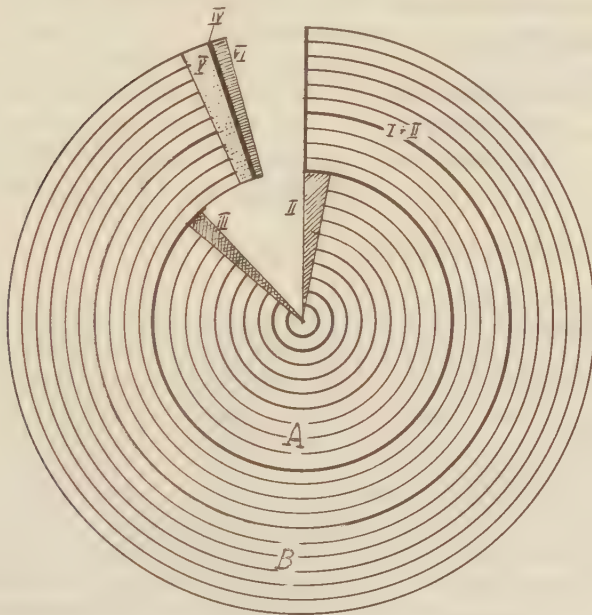
Die bilanzmässige Gegenüberstellung der Bindungsformen des Schwefels (Tab. 7 u. Abb. 5) lässt eindeutig erkennen, dass der überwiegende Anteil esterförmig gebunden vorliegt. Daneben spielen die rein anorganischen Bindungsformen und der Anteil des Schwefels an Cystin und Cystein mengenmässig eine untergeordnete Rolle. Bemerkenswert scheint der Befund, dass Carrageen, obwohl der hier ermittelte Gehalt an Rohproteinen mit 14.69% recht beachtlich ist,

offensichtlich kein Methionin besitzt, dem doch sonst als Baustein von Proteinen eine so hervorragende Bedeutung beigemessen wird.

Abb. 5
zu Tab. 7

360° = 100% Gesamtschwefel

- | | |
|------------------------|--------------------|
| I Esterschwefel | IV Cysteinschwefel |
| II Sulfatschwefel | V Cystinschwefel |
| III Aminosäureschwefel | VI Huminschwefel |



Trotz Wiederholung der Bestimmungen und Abwandlung der Versuchsbedingung war es nicht möglich, die Summe von Sulfat- und Esterschwefel, nach Salzsäurehydrolyse ermittelt, mit dem bei der Jodwasserstoffhydrolyse auftretenden flüchtigen Schwefel in Einklang zu bringen.

Es sei nochmals erwähnt, dass dem nach Jodwasserstoffhydrolyse ermittelten Gehalt der grössere Wert beigemessen wird. Eigens zum Studium der Abspaltbarkeit verschiedenartig gebundenen organischen Schwefels (C-S Bindung) angestellte Versuche lehrten, dass solche Bindungsformen das Ergebnis der Schwefelsäureesterbestimmung nicht wesentlich stören (Tab. 8).

Tabelle 8

Menge des mittels Jodwasserstoffsäure als Schwefelwasserstoff abgespaltenen Schwefels aus Verbindungen, die eine C-S-Bindung enthalten

Substanz	Anteil	
	an der Substanz	am Gesamt-schwefel
	mg %	%
Sulfosalicylsäure	0.527	4.53
p-Aminobenzolsulfon amidothiazol (Eleudron)	0.373	1.50
Thioharnstoff	0.047	0.11
β -Naphthalinsulfonsäure	0.790	5.13
Diphenylthiocarbazon (Dithizon)	0.923	7.38
Methionin	0.035	0.16
Cystin	0.018	0.07
Cystein-hydrochlor.	0.002	0.01

In diesem Zusammenhang ist auch erwähnenswert, dass Ammonium sulfo-ichthyolicum (Ichthyol) bei 9.71% Gesamtschwefel neben 1.57% abspaltbarem Schwefel, der dem Sulfatschwefel entstammt, 8.13% nicht abspaltbaren Schwefel aufweist, der dem Gehalt an Sulfon- und Thiophen- gebundenen Schwefel entspricht. Ichthyol wurde als Testsubstanz herangezogen, da zur Zeit der Durchführung der Untersuchung die Differenzierung der Bindungsformen von Schwefel im Zusammenhang mit den Ergänzungen zum DAB 6 bzw. der Vorbereitung zum DAB 7 von Interesse war.

Bienengift, das 1.34% Schwefel enthält und auf Grund der Untersuchungen von F. G. FISCHER; H. DÖRFEL und W. P. NEUMANN (Lit. 73; 74) als reiner Proteinkörper identifiziert ist, zeitigte keinen abspaltbaren Schwefel nach der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure.

II. Zusammenhänge zwischen Trockenrückstand, Schwefelgehalt und Viskosität von wässrigen Carrageenaustrügen

Die Art der Zubereitung der Mazerate bedurfte einiger Überlegungen. Im Carrageen befinden sich zwei Stoffe, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser unterscheiden. Beide Stoffe lösen sich in heissem Wasser. Einer von beiden ist bevorzugt in kaltem Wasser löslich, worin aber der andere nicht völlig unlöslich ist. Es bestünde daher die Möglichkeit einen zur Trockne gebrachten Heissextrakt (HE) mit kaltem Wasser zu extrahieren, wobei der HE beim Filtrieren im Filter verbleibt, während der Kaltextrakt (KE) aus dem Filtrat gewonnen werden kann. Derartige Methoden sind im Schrifttum wohl mitgeteilt worden, stellen aber keine befriedigende Lösung dieses Problems dar, da ein getrenntes Herauslösen der beiden Substanzen aus dem einmal im Gelzustand vorliegenden Gemisch nicht mehr gewährleistet ist. Es wurde daher von einer Aufarbeitung abgesehen. Die im folgenden angegebenen Messwerte und Daten beziehen sich auf Mazerate, die mittels kaltem und heissem Wasser unmittelbar aus der Droge hergestellt wurden.

1. Kaltextrakt

Die Eigenschaften von Carrageenmazeraten gleicher Konzentration, die sich durch die Art ihrer Zubereitung (Zubereitungszeit) voneinander unterscheiden, weisen hinsichtlich ihres Trockenrückstandes, ihres Schwefelgehaltes und ihrer Viskosität nur geringfügige Unterschiede auf. Offenbar stellt sich ein Gleichgewichtszustand der löslichen Bestandteile recht rasch ein (Tab. 9, s. S. 18)

Durchschnittlich 63% des Carrageens gehen in Lösung. Der Schwefelgehalt der Trockensubstanz der Zubereitung beträgt etwa 65% des Carrageenschwefels.

Aufschlussreicher sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Carrageenmazeraten unterschiedlicher Konzentration (Tab. 10, s. S. 19).

Bei etwa 20proz. Verminderung des in Lösung gegangenen Anteils bei doppelter oder dreifacher Einwaage nimmt der Schwefelgehalt, als Anteil am Gesamtschwefel, kontinuierlich zu. Es gehen also bevorzugt schwefelhaltige Verbindungen in Lösung.

Bei Variationen der Extraktionszeit ändert sich die Viskosität von Carrageenextrakten nur während der ersten halben Stunde, mit steigender Konzentration nimmt sie stark zu. Es besteht offensichtlich ein Zusammenhang zwischen dem Schwefelgehalt der Extrakte (steigend von 18.5 bis 78 mg in 100 ml) und der Viskosität (3.2-14.2 cp).

Tabelle 9

Eigenschaften von 0.4285proz. Kaltextrakten
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

Extrak- tions- zeit	I Trockenrückstand		II Schwefelgehalt Anteil am:				III Visko- sität
	a im Extrakt g in 100 ml	b In Lösung gehender Carrageen- Anteil %	a	b	c	d	
			Extrakt mg in 100 ml	Trocken- rückstand %	Gesamt- schwefel %	Carrageen %	
Std.							cp
0.25	0.27	63.01	18.00	6.64	64.50	4.20	2.9
1.5	0.26	60.68	18.10	6.98	64.50	4.23	3.2
3	0.27	64.24	18.50	6.72	66.30	4.31	3.2
6	0.28	66.51	18.00	6.31	64.50	4.20	3.2
9	0.26	60.68	18.50	7.11	66.30	4.31	3.2

Tabelle 10
Eigenschaften eines Kaltextraktes
in Abhängigkeit von der Konzentration

Konzentration g auf 100 ml	I Trockenrückstand		II Schwefelgehalt Anteil am:				III Viskosität cp
	a g in 100 ml	b In Lösung gehender Carrageen- Anteil %	a Extrakt mg in 100 ml	b Trocken- rückstand %	c Gesamt- schwefel %	d Carrageen %	
0.4285	0.27	64.24	18.5	6.72	66.3	4.31	3.2
0.8559	0.44	51.41	37.0	8.52	66.5	4.32	5.3
1.2855	0.66	51.73	57.5	8.63	68.7	4.46	8.8
1.7143	0.89	51.92	78.0	8.75	69.9	4.54	14.2

2. Heissextrakte

Bei der Zubereitung des Heissextraktes (HE) spielt die Extraktionszeit eine noch geringere Rolle als beim KE. Einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad führt ebenso zur maximalen Extraktion wie 5 Minuten langes Sieden auf dem Asbestdrahtnetz.

Zum Unterschied vom KE gehen bei der Heissextraktion im Bereich der hier angewandten Konzentrationen etwa 80 % des Carrageens in Lösung. Auch der Schwefel des Carrageens geht zu einem viel höheren Prozentsatz in die Zubereitung über (Tab. 11, s. S. 21). Bei weitgehender Ausnützung der Aufnahmefähigkeit des Wassers, d.h. bei geringen Einwaagen, resultieren Schwefelgehalte, die in der Grössenanordnung liegen wie sie für die Summe von Sulfat- und Esterschwefel im Carrageen ermittelt wurden (Seite 11, Tab. 5, c). Es werden damit die Ergebnisse der Esterschwefelbestimmung nach Jodwasserstoffsäurehydrolyse bestätigt. Auch nach wiederholter Heissmazeration des Rückstandes verbleibt darin ein Schwefelgehalt, der 15.5 % des Carrageenschwefels entspricht (1.01 % des Carrageens).

In Abhängigkeit von der Konzentration — die Einwaage musste hier wegen der hohen Viskosität der Zubereitungen noch niedriger gehalten werden als bei den Kaltextrakten — sinkt der prozentual in Lösung gehende Anteil mit steigender Carrageenmenge im Untersuchungsbereich um etwa 14 %. Der absolute Schwefelgehalt des Trockenrückstandes nimmt zum Unterschied vom KE, bei dem hier eine Steigerung zu beobachten war, schwach ab. Dieser Befund deutet darauf hin, dass hier möglicherweise weniger veresterte Bestandteile des Carrageens in Lösung gehen.

Beachtenswert sind die Viskositäten der Heissextrakte, die wesentlich über denen der Kaltextrakte liegen.

Im folgenden Abschnitt sollen die hier beobachteten Unterschiede zwischen den Kalt- und Heissextrakten eine ausführlichere Behandlung erfahren.

Tabelle 11

Eigenschaften eines Heissextraktes
in Abhängigkeit von der Konzentration

Konzentration g auf 100 ml	I Trockenrückstand		II Schwefelgehalt Anteil am:				III Viskosität cp
	a im Extrakt g in 100 ml	b In Lösung gehender Carrageen- Anteil %	a Extrakt mg in 100 ml	b Trocken- rückstand %	c Gesamt- schwefel %	d Carrageen %	
0.2142	0.18	86.3	11.9	6.43	85.3	5.55	3.04
0.4286	0.35	81.6	22.0	6.28	78.8	5.13	5.72
0.6444	0.50	77.6	31.5	6.25	75.0	4.88	9.40
0.8577	0.66	76.9	41.5	6.28	74.4	4.84	14.00
1.2855	0.98	76.2	61.0	6.22	72.9	4.74	31.70

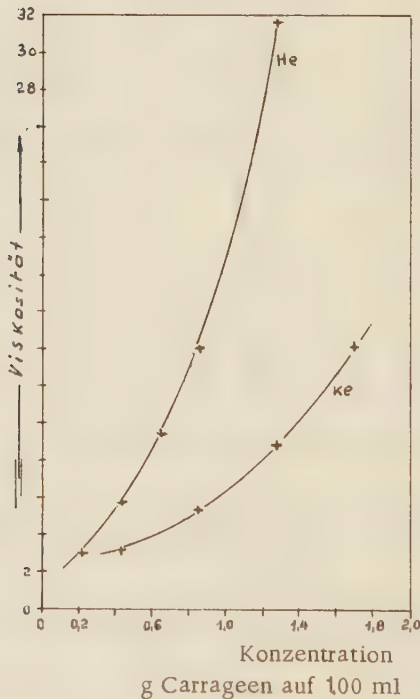
III. Über die „Carrageenine“ der Kalt- und Heissextrakte

Rückschauend ergeben sich folgende hervorstechende Eigenschaften und Unterschiede von Carrageen-Kalt- und -Heissextrakten.

Die Viskosität des HE ist bedeutend höher als die des KE (Abb. 6).

Abb. 6

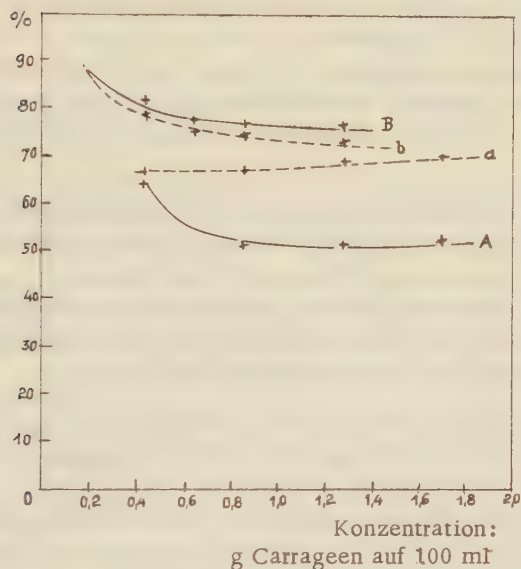
Viskositäten
KE (Tab. 10, III)
HE (Tab. 11, III)



Der aus dem Trockenrückstand beider Extrakte sich ergebende, in Abhängigkeit von der Konzentration in Lösung gegangene Anteil des Carrageens nimmt mit steigender Konzentration zunächst ab, um dann einen annähernd konstanten Wert zu erreichen. Dabei sind die Trockenrückstände des HE etwa 20-25% höher als die des KE. Dieser Befund ist darauf zurückzuführen, dass der HE neben den beim Sieden löslichen Bestandteilen die kalt löslichen enthält (Kurven Abb. 7, A und B).

Abb. 7

In Lösung gehender	Schwefelgehalt
Carrageenanteil:	(Anteil am Gesamt-S):
A) KE (Tab. 10, Ib)	a) KE (Tab. 10, IIc)
B) HE (Tab. 11, Ib)	b) HE (Tab. 11, IIc)



Hinsichtlich der Schwefelgehalte, berechnet als Anteil am Gesamtschwefel des Carrageens, ist ein Unterschied zwischen KE und HE zu verzeichnen. Beim KE nehmen sie mit steigender Konzentration zu, während sie beim HE abfallen (Abb. 7, a und b). Bemerkenswert ist bei einer graphischen Darstellung der Verlauf der Kurven, die den Schwefelgehalt kennzeichnen (Abb. 7, a und b). Sie nähern sich bei einer Konzentration von etwa 2 g Carrageen auf 100 ml Wasser. Es resultieren hierbei ein Kalt- und Heissextrakt annähernd gleichen Schwefelgehaltes mit stark unterschiedlichen Mengen gelöster Stoffe und stark differierenden Viskositäten. Demzufolge ist nicht der absolute Schwefelgehalt allein für die Eigenschaften der Carrageenzubereitungen verantwortlich zu machen. Es können vielmehr Substanzen verschiedenen Veresterungsgrades oder unveresterte neben veresterten vorliegen. Dabei gehen die unveresterten oder nur wenig veresterten Substanzen bevorzugt in den Heissextrakt und bewirken hier die starke Viskositätszunahme.

Zum Studium der Eigenschaften von Polysaccharidschwefelsäureestern wurden solche auf dem Wege der Synthese hergestellt. So zeigten Salze von Polygalakturonschwefelsäureestern in wässriger Lösung eine Viskosität. Auf die Verbindungen wird im Zusammenhang mit den Ionenaustauscherreaktionen einzugehen sein.

Die Anwesenheit unveresterter Polysaccharide in grossem Masstab geht weder aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen hervor, noch ist sie von anderen Autoren mitgeteilt worden. Es ist jedoch anzunehmen, dass möglicherweise in demselben Masse wie neben esterförmig gebundenem Sulfat freies Sulfat-Ion vorkommt, auch wenig oder unverestertes Polysaccharid vorhanden ist.

Neben diesen Unterschieden hinsichtlich des Veresterungsgrades, bestehen zwischen den Inhaltsstoffen des KE und HE noch solche struktureller Art. Es könnten sonst nicht die grossen Differenzen in den Viskositäten auftreten. Der durchschnittliche Veresterungsgrad der Polysaccharide im Carrageen beträgt annähernd 14 g Schwefel pro Zuckereinheit (Lit. 162, 14), d.h. auf eine Monosaccharid-Einheit entfallen 0.437 Anteile $-\text{SO}_3\text{H}$ (= 35.43 g).

Diese Angaben basieren auf folgenden Überlegungen: Kohlenhydrat-Anteil und Esterschwefel sind einander gegenüberzustellen. Während der Gehalt an esterförmig gebundenem Schwefel bereits bekannt ist (Seite 11, Tab. 5c), muss der Kohlenhydrat-Anteil erst ermittelt werden. Er ergibt sich aus der Differenz der Summe von Proteinen, Rohfaser, Kationen und Anionen (unter Berücksichtigung des ursprünglich vorhandenen Sulfates und des esterförmig gebundenen Sulfates, das als SO_3 minus H einzusetzen ist) von 100. (Tab. 12).

Von diesem durchschnittlichen Veresterungsgrad müssen sich jedoch die Bestandteile des KE und HE auf Grund ihres verschiedenen Schwefelgehaltes unterscheiden. Diese Substanzen wurden in weitgehend reiner Form präparativ hergestellt. Schon rein äusserlich zeigten sich Unterschiede. Das Kaltcarrageenin ist grau-braun und lässt sich verhältnismässig leicht pulverisieren. Das Heisscarrageenin ist braun und bildet eine hornartige Masse. Beide Substanzen, besonders aber das Heisscarrageenin, sind ausserordentlich hygroskopisch. In ihrem Schwefelgehalt weisen sie beträchtliche Unterschiede auf. Mit 8.84% liegt der Schwefelgehalt des Kaltcarrageenins um 16.2% höher als der des Heisscarrageenins (7.40%).

Präparative Trennungsmethoden und die klassischen Methoden der Zuckerchemie, Ionenaustauscherreaktionen und elektrophoretische Untersuchungen führten zu Teilerkenntnissen, die mosaikartig folgendes Gesamtbild vermitteln:

Tabelle 12

Bestandteile des Carrageens

Bestandteile	Anteil am Carrageen (Trockensubstanz) ⁺⁾ %
Mineralstoffe (Asche)	15.61
Gesamtschwefel	6.50
Sulfat (ursprüngliches)	0.16
Esterschwefel (bn. als SO ₄ '')	16.30
Esterschwefel (bn. als SO ₃ minus H)	13.43
Schwefelgehalt der Asche	3.32
Abspaltbarer Schwefel mittels Jodwasserstoffsäure	5.60
Gesamtstickstoff	2.84
Ammoniumstickstoff	0.49
Proteinstickstoff	2.35
Rohprotein (N·6.25)	14.69
Rohfaser	5.01
Natrium	0.243
Kalium	2.247
Ammonium	0.64
Calcium	1.07
Magnesium	0.82
Chlorid	1.18
Phosphat	-. -
Nitrat	-. -
Kohlenhydrate aus der Differenz	60.51
	100.00

⁺⁾ Wassergehalt: 14,3%

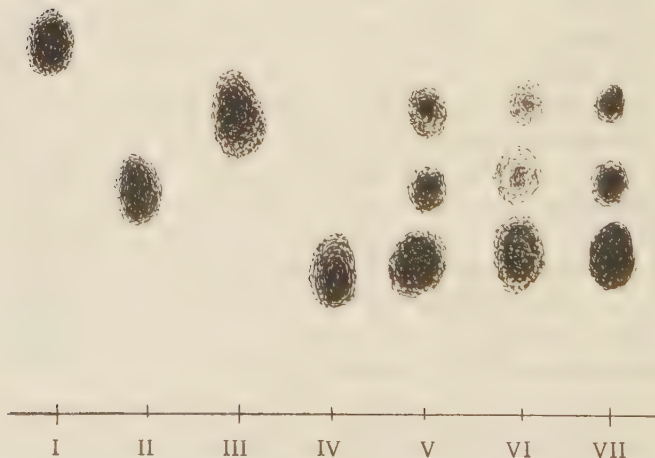
Die beiden Komponenten, die im Carrageen enthalten sind, und die Hauptbestandteile des Kalt- bzw. Heisschleimes darstellen, sind Polysaccharidschwefelsäureester. Sie sind nicht identisch mit Chondroitinschwefelsäuren oder Mucoitinschwefelsäuren, auch nicht, was naheliegend wäre, mit der Algin-säure, die ein Polymanuroid darstellt, sondern können nach dem Hauptprodukt des hydrolytischen Abbaues (Galaktose) als Salze von Galaktanschwefelsäuren bezeichnet werden.

Papierchromatographische Untersuchungen bestätigen, dass im Carrageen vornehmlich Galaktose und daneben Glukose und Fruktose vorhanden sind. Deutlich sichtbar ist der Unterschied zwischen einem Hydrolysat aus Carrageen und solchen der Trockensubstanzen aus KE und HE. Während im KE vornehmlich Galaktose zu finden ist und Glukose und Fruktose gerade noch nachweisbar sind, ist der Anteil an diesen beiden Zuckern im HE und dem Carrageen wesentlich grösser (Abb. 8).

Abb. 8

Monosaccharide des Carrageens
(Papierchromatogramm)

- | | | | |
|-----|-----------|-----|------------------|
| I | Xylose | V | Heisscarrageenin |
| II | Glucose | VI | Kaltcarrageenin |
| III | Fruktose | VII | Carrageen |
| IV | Galaktose | | |



Die grossen Unterschiede der Carrageenine beruhen nicht nur auf unterschiedlichen Mengen der Saccharid- oder Schwefelsäure-Anteile, sondern sind auch auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen. Es wurde bereits von anderen Autoren die Vermutung geäussert, dass neben kettenförmigen Polysaccharid-schwefelsäuren auch verzweigte vorhanden sein können. Die eigenen Beobachtungen lassen die Meinung aufkommen, dass ein Vergleich zwischen den Carrageeninen und den beiden Bestandteilen der Stärke, Amylose und Amylopektin angebracht ist.

Der Hauptbestandteil des KE entspräche dann weitgehend dem Amylosetyp, hier niedrige Viskosität, dort keine Kleisterbildung, der Hauptbestandteil des HE dagegen entspräche dem Amylopektintyp, hier hohe Viskosität, dort Kleisterbildung, entsprechend einer gemeinsamen Verzweigung der Ketten.

Sogar hinsichtlich der Jodreaktion ist ein analoges Verhalten der hier hergestellten Kalt- und Heisscarrageenine zur Amylose und dem Amylopektin zu beobachten. Das Kaltcarrageenin (Amylosetyp) wird nur schwach gelb angefärbt, während das Heisscarrageenin (Amylopektintyp) eine tiefe violette Farbe annimmt, die beim Erwärmen — wie bei der Stärke — verschwindet und in der Kälte wieder in Erscheinung tritt.

Bereits 1909 beschäftigte sich O. TUNMANN (Lit. 225) mit der Jodreaktion von Carrageenextrakten. T. DILLON und P. O'COLLA (Lit. 58) beobachteten positive Jodreaktionen von Galaktanen, die sie durch Methylierung und anschliessender Verseifung von Trockenextrakten erhielten.

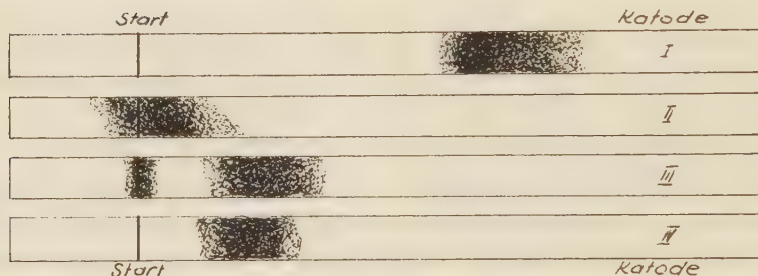
Bei der Papierelektrophorese und der Papierchromatographie zeigen sich deutlich zwei mit Toluidinblau anfärbbare Zonen bzw. Flecke, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zur Kathode wandern. Das Kaltcarrageenin, reich an anionenaktiven Gruppen und unkomplizierter im Molekülaufbau, wandert schneller, das Heisscarrageenin dagegen bleibt bedeutend zurück (Abb. 9) (Lit. 48). Der als Vergleichssubstanz herangezogene Polygalakturonsäureschwefelsäureester wandert am schnellsten, da er gegenüber den Bestandteilen der Carrageenine durch seine Carboxylgruppen wesentlich mehr anionisierbare Gruppen enthält und auch eine kleinere Molekülgrösse besitzt.

Papierelektrophoretische Versuche zum Zweck der präparativen Trennung der Carrageenine führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Obwohl, wie das mit Toluidinblau angefärbte Chromatogramm zeigte, eine starke anodische Ablenkung erfolgt, sind die Übergänge derartig fließend, dass keine klaren Trennungsbahnen zu erkennen waren.

Abb. 9

Papierelektrophoretische Untersuchungen an Carrageeninen
und einem Polygalakturonsäureschwefelsäureester

- I Polygalakturonsäureschwefelsäureester
- II Heissextrakt (ohne KE)
- III Heissextrakt (mit KE)
- IV Kaltextrakt (KE)



Die Monosaccharid-Einheiten besitzen, wenn sie nicht verzweigt sind und mit einem Sulfatrest besetzt sind (Abb. 9, I), noch zwei Hydroxylgruppen, die methyliert werden können. Charakteristischerweise führt die Methylierung des Kaltcarrageenins zu einem Methoxylgehalt von 14.5% (Lit. 29), während ein besonders sorgfältig hergestelltes Heisscarrageenin, obwohl es, wie bereits erwähnt, weniger Sulfat enthält, einen um 2% geringeren Methoxylgehalt (Lit. 29) aufweist. Dieser Befund spricht für die eben vorgetragene Meinung hinsichtlich der verzweigten Bindungsformen im Heisscarrageenin, vorhin als Amylopektintyp angesprochen.

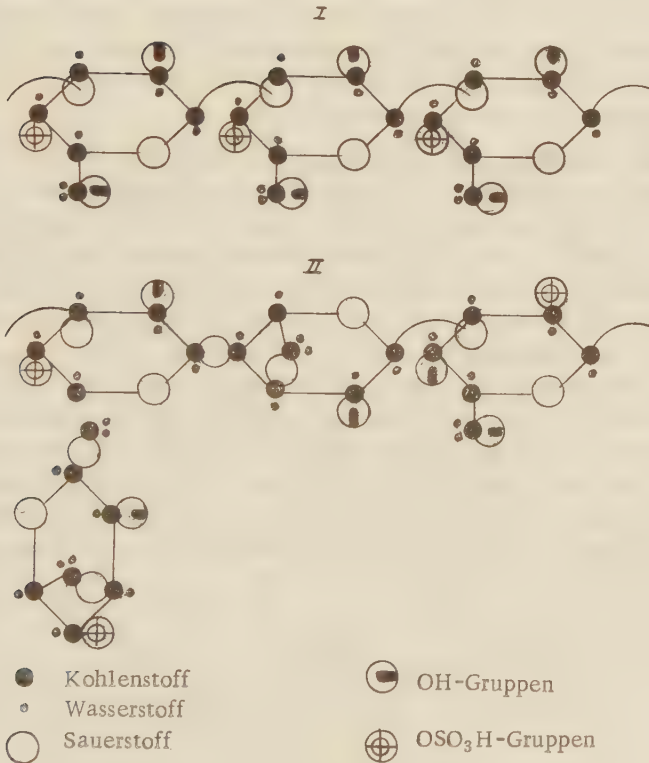
Ausgangspunkte der Seitenketten scheinen Hydroxyle zu sein, die in Stellung 2 oder 6 der Galaktose-Reste der Hauptkette stehen, die für die Methylierung ausfallen. Möglicherweise sind auch die anderen, vorhin erwähnten Monosaccharide, vornehmlich Glukose und Fruktose, am Aufbau verzweigter Polysaccharidschwefelsäureester beteiligt.

S. T. BAYLEY (Lit. 16), sowie andere Autoren isolierten aus Carrageen K- und λ -Carrageenine, die sich hinsichtlich ihrer Struktur (Lit. 16) (Seite 2 u. Abb. 10), der Viskosität, Sedimentationsgeschwindigkeit, optischer Drehung und Sulfatgehalt (D. B. SMITH, W. H. COOK und J. L. NEAL (Lit. 208)) voneinander unterscheiden.

Abb. 10

Aufbauschema verschiedener Carrageenine

- I Carrageenpolysaccharid nach E.T. Dewar
und E.G.V. Percival (55; 130)
- II K-Carrageenin nach S.T. Bayley (16).
2 Trisaccharideinheiten der Hauptkette
ergeben eine Faserperiode von 2.5 Å.
- III λ-Carrageenin nach S.T. Bayley (16).
Es entspricht dem Bindungsschema I.
3 Disaccharideinheiten ergeben eine
Faserperiode von 2.5 Å.



Auf Grund der eigenen Befunde besteht hinsichtlich der Anzahl der SO_3H -Gruppen mit der von E. T. DEWAR und E. G. V. PERCIVAL (Lit. 54) angegebenen Formel (Abb. 10, I) des Carrageenpolyaccharids eine Diskrepanz. Es kann nicht jede Saccharid-Einheit mit Schwefelsäure verestert sein. Wie auf Seite 24 errechnet, entfallen auf eine Monosaccharid-Einheit im Durchschnitt 0.44 Mol Schwefelsäurerest, d.h. es kommt auf je 2 Saccharid-Einheiten höchstens eine Schwefel-Einheit. Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen festgestellten Unterschiede zwischen dem Schwefelgehalt von Kalt- und Heisscarrageeninen (16.2%), lassen die Deutung zu, dass im Kaltcarrageenin mit ziemlicher Sicherheit auf 2 Saccharid-Einheiten 1 Schwefelsäurerest fällt. Während das Heisscarrageenin, das in etwa identisch mit dem K-Carrageenin ist, schwefelärmer sein muss. Demzufolge kann auch nicht unbedingt der Formulierung des K-Carrageenins nach S. T. BAYLEY (Abb. 10, II) zugestimmt werden, bei der auf 4 Saccharid-Einheiten 3 Schwefel-Einheiten entfallen. Die Formelbilder der drei oben erwähnten Autoren werden allein schon deswegen abgelehnt, weil sich nach diesen ein Veresterungsgrad ergibt, demzufolge etwa die Hälfte des hier ermittelten Polysaccharid-Anteils unverestert sein müsste. Bei den bisherigen, in die hunderte gehenden Publikationen über Carrageen, wäre ein solcher Polysaccharid-Anteil nicht unerwähnt geblieben.

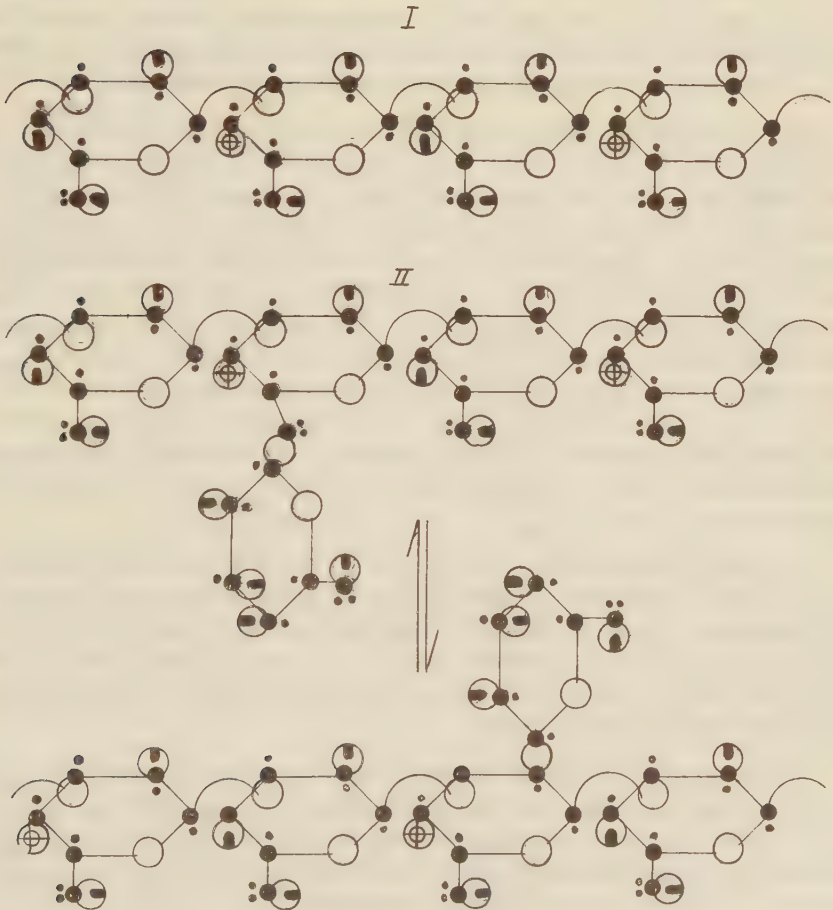
Ohne die Konstitution des Hauptbausteines Galaktose und der Nebenbestandteile der Polysaccharide über die papierchromatographische Methode hinaus überprüft zu haben, kann hier die Ansicht vertreten werden, dass den Kaltcarrageeninen folgendes, unverzweigtes Grundschema zukommt (Abb. 11, I). Für den Hauptbestandteil des Heisscarrageenins könnte die Darstellung II (Abb. 11) zutreffen. Hierbei wird von der Überlegung ausgegangen, dass der kettenförmige Grundkörper des Kaltcarrageenins auch dem Polysaccharid des Heisscarrageenins zukommt. Möglicherweise ist der in der Seitenkette befindliche Baustein Glukose oder Fruktose. Dabei können die vier Bindungsmöglichkeiten der Seitenkette an der Hauptkette — einmal in 2 oder 6 Stellung an einem sulfatierten Saccharid-Rest, zum anderen an einem unveresterten Rest — miteinander im Gleichgewicht stehen. Zwei dieser Möglichkeiten sind in Abb. 11 (II) wiedergegeben. Durch diese Darstellungen wird dem Unterschied zwischen KE und HE Rechnung getragen.

Abb. 11

Vorschläge für die molekulare Struktur des Kalt- und Heisscarrageenins

I Kalt-Carrageenin

II Heiss-Carrageenin



IV. Kationenbindung und Eigenschaften von definierten, mittels Ionenaustauschern hergestellten Salzen der Carrageenine

Die in Frage stehenden Verbindungen, die Polysaccharidschwefelsäuren, liegen in der Pflanze in Form der Salze vor. — Das Hauptinteresse im Falle der physikalisch-chemischen Carrageenforschung ist auf die Viskosität der Carrageenzubereitungen gerichtet. Auf die konstitutionellen Unterschiede der Carrageenine, die für die Viskosität von grosser Bedeutung sind, ist im vorhergegangenen Abschnitt eingegangen worden.

Da Ionen auf kolloidale Systeme einen beträchtlichen Einfluss auszuüben vermögen, schien es unerlässlich, bei einer umfassenden Untersuchung von Carrageen und dessen Zubereitungen die Kationenbindung zu berücksichtigen.

Sofern quantitative Angaben hinsichtlich des Gehaltes von Kationen im Schrifttum nicht zu finden waren, wurde dieser ermittelt. Während zunächst allgemein die Ansicht vertreten wurde, dass die Carrageenine Calciumsalze darstellen (Lit. 97), haben später Autoren die Anwesenheit von Magnesium, Natrium, Kalium, sowie eine Reihe anderer Kationen, die mengenmässig nicht allzu stark in Erscheinung treten, mitgeteilt (Tab. 13). Hierbei ist auffallend, dass der Metallgehalt an z.B. Arsen, Blei, Zink und Kupfer öfter Gegenstand von Untersuchungen war, als die so wichtigen Metalle Natrium und Kalium, die einen beträchtlichen Anteil an den Gesamtkationen darstellen ($K = 57.47$ mVal; $Na = 10.18$ mVal in 100 g Carrageen). Entgegen der Erwartung, dass bei Meerespflanzen der Natriumanteil überwiegt, steht hier das Kalium an erster Stelle. Beträchtlich ist auch der Millivalanteil von Magnesium { 67, 43 } und Calcium { 53, 39 }.

Besonders eindrucksvoll ist die Fähigkeit der Pflanze, Ionen anzureichern, wie aus einer Gegenüberstellung der Mineralbestandteile des Meerwassers und des Carrageens hervorgeht (Tab. 13). Nicht nur die bereits beim Schwefel erwähnte Anreicherung eines Elementes ist bemerkenswert, sondern auch die der Kationen. So beträgt das Verhältnis von Natrium zu Kalium im Meerwasser 29 zu 1, im Carrageen jedoch 1 zu 9.

In den wässrigen Carrageenextrakten dürften die Estersalze vollständig dissoziiert vorliegen. Bei der Beeinflussung der Viskosität durch Metall-Ionen handelt es sich auf Grund der Anwesenheit verschiedener Kationen um eine resultante Wirkung der einzelnen. Zum Studium der Wirkung des einzelnen Kations ist es notwendig, definierte Carrageensalze herzustellen.

Tabelle 13

Gegenüberstellung der Bestandteile des Meerwassers und des Carrageens

Bestandteile des:		Anreicherung im Carrageen 1 (I) : x (II)
I Meerwassers Gew. ‰	II Carrageens Gew. ‰	
0.007·10 ⁻³	Li + (Lit. 194)	
1.070	Na 0.243 +	1 : 0.22
0.037	K 2.247 +	1 : 60.70
0.002·10 ⁻²	Rb -	
0.002·10 ⁻⁴	Cs -	
0.001·10 ⁻³	Cu 0.036·10 ⁻¹ (Lit. 163)	1 : 3600
0.003·10 ⁻⁵	Ag -	
0.001·10 ⁻⁶	Au -	
0.130	Mg 0.82 +	1 : 6.3
0.042	Ca 1.07 +	1 : 25.4
0.001	Sr -	
0.007·10 ⁻³	Zn 0.065·10 ⁻¹ (Lit. 163)	1 : 928
0.001	B + (Lit. 194)	
-	Al + (Lit. 194)	
-	Sc + (Lit. 194)	
0.002	C -	
0.001·10 ⁻¹	Si + (Lit. 194)	
-	Pb 0.057·10 ⁻¹ (Lit. 163)	
+	N 2.84 +	
0.006·10 ⁻³	P 0.024 (Lit. 100; 194; 40)	
0.002·10 ⁻³	As 0.061 - 0.365·10 ⁻³ (Lit. 194; 229)	1 : 30-182
-	Br + (Lit. 194)	
0.090	S 6.5 +	1 : 72
-	Cr + (Lit. 194)	
-	Mn + (Lit. 194)	
0.001·10 ⁻¹	F -	
1.930	Cl 1.18 +	1 : 0.6
0.006	Br + (194)	
0.005·10 ⁻³	J + (Lit. 194)	
-	Fe + (Lit. 154; 40)	
-	Co + (Lit. 194)	
-	Ni + (Lit. 194)	

+ aus eigenen Untersuchungen

- keine Angaben

Wohl gelingt es, durch Neutralisation der nach Elektrodialyse erhaltenen freien Estersäuren mit Metallhydroxyden oder durch Fällung des Calcium-Ions mittels Kaliumoxalat, sowie durch Dialyse gegen Salzlösungen, definierte Carrageeninsalze zu erhalten, doch sind die Verfahren recht unbefriedigend und die Trennung der entstehenden Produkte ist mit Schwierigkeiten verbunden.

H. G. BUNGENBERG de JONG und O. S. GWAN (Lit. 31) überprüften den Einfluss von Salzen in Abhängigkeit von Art und Konzentration auf die Viskosität von Carrageenzubereitungen.

Die in der neuzeitlichen Forschung und Technik vielseitig angewandten Ionenaustauscher bieten die Möglichkeit der Herstellung definierter Estersalze, frei von anderen Kationen.

Zu bemerken ist, dass die so hergestellten Zubereitungen sich von denen nach oben angeführten Verfahren erhaltenen insofern unterscheiden, als die Säuren der Begleitsalze des Carrageens in ihrem ursprünglichen Umfang erhalten bleiben und in das entsprechende Salz übergehen. Der Gehalt an solchen anorganischen Salzen im gereinigten Carrageen ist zu unbedeutend, als dass er hier berücksichtigt werden müsste.

Die mittels des Kationenaustauschers Amberlite in der H-Form oder beladen mit Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium und Calcium umgesetzten Carrageenextrakte weisen deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Viskositäten auf. Auch hier ist wieder ein deutlicher Unterschied zwischen dem KE und HE zu verzeichnen. Kein Salz des KE kommt in seiner Viskosität der Lösung an die des HE heran. Übereinstimmend bei KE und HE ist bei den Verbindungen der einwertigen Ionen jeweils eine Steigerung der Viskosität einer Lösung festzustellen, während die zweiwertigen Ionen eine Viskositätsverminderung herbeiführen. Die saure Form (H-Form) reiht sich bei den Salzen der zweiwertigen Ionen ein. Beim HE ist jedoch eine starke Depression der Viskosität zu verzeichnen. Der ursprüngliche KE und HE nehmen eine Mittelstellung ein, die sich aus der resultanten Wirkung der einwertigen und zweiwertigen Ionen des Carrageens ergibt. Es gelingt also, die Viskosität von Carrageenzubereitungen durch Ionenaustauschreaktionen zu steigern oder zu vermindern (Abb. 12).

Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Viskositätsänderungen und Ion, etwa bedingt durch Unterschiede im Atomgewicht, Kernladungszahl, Stellung in der Spannungsreihe oder Ionenradien kann nicht beobachtet werden.

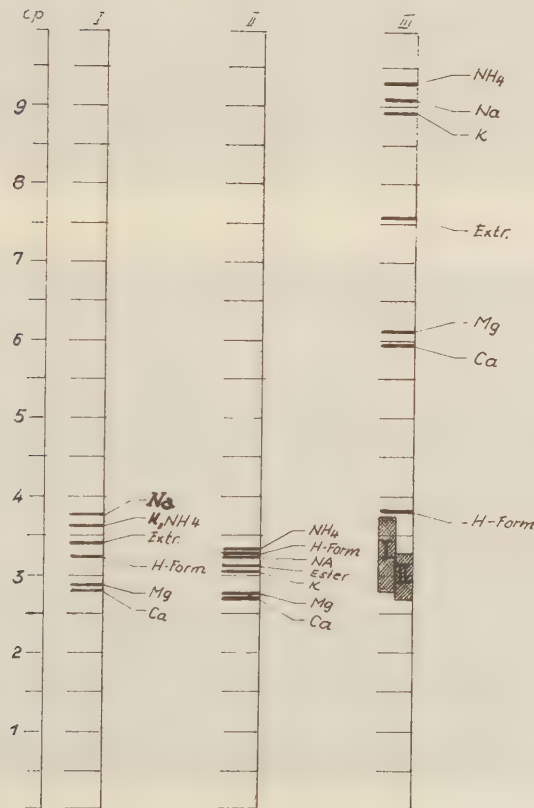
Aufschlussreich ist ein vergleichender Versuch mit einem synthetisch hergestellten Polysaccharidschwefelsäureester (Pektinester), dessen Kohlenhydratgerüst einen kettenförmigen Aufbau zeigt. Bei der bildlichen Darstellung der Ergebnisse der Viskositätsmessungen (Abb. 12) ist hier ein ähnliches Verhalten wie beim KE

zu verzeichnen, also dem Extrakt, dessen Inhaltsstoffe als Amylosetyp angesprochen wurden. Hoch über diesen Viskositätswerten liegen die des HE mit seinen Schwefelsäureestern vom Amylopektintyp.

Abb. 12

Die Wirkung verschiedener Kationen
auf die Viskosität von:

- I Carrageen-Kalt-Extrakt
- II Pektinschwefelsäureester
- III Carrageen-Heiss-Extrakt



D. Anordnung der Versuche

I. Beschreibung der Substanz, Bereitung der Extrakte

Die Droge Carrageen wird aus den getrockneten Thalli der Stammpflanzen *Chondrus crispus* und *Gigartina mamillosa* gewonnen, die beide der Familie der Rhodophyceen angehören.

Die Droge war ungebleicht und nur gewaschen und getrocknet.

Die Droge gelangte in fein pulverisiertem Zustand zur Untersuchung. Alle Werte stellen das Mittel mehrerer Versuche dar und beziehen sich auf Trockensubstanz.

Die Extrakte sind, unter Berücksichtigung der Einwaage und des Volumens, durch erschöpfende Extraktion des Carrageens mit Wasser von 20° (Kaltextrakt) und 100° (Heissextrakt) hergestellt worden.

Die Darstellung der Trockenextrakte erfolgte durch Alkoholfällung aus den wässrigen Extrakten, wobei im Falle des Heisstrockenextraktes (Heisscarrageenin) die Droge erschöpfend mit kaltem Wasser vorextrahiert wurde.

II. Analytische Verfahren und deren spezielle Ausgestaltung für vorliegenden Verwendungszweck

1. Chemische Verfahren

a) Ermittlung des Schwefels in seinen verschiedenen Bindungsformen

Gesamtschwefel:

Aufschluss: Alkalische Oxydationsschmelze (Lit. 209).

Fällung: Bariumsulfat (Lit. 9 a; 142).

Sulfatschwefel:

Abtrennung: durch Elektrodialyse (Seite 5 u. 40)

Bestimmung: Reduktion zu Schwefelwasserstoff mittels Jodwasserstoffsäure und dessen kolorimetrische Bestimmung nach C. M. JOHNSON u. H. NISHITA (Lit. 118), Seite

Sulfidschwefel:

Austreibung: Durch Salzsäure (in der Apparatur, Abb. 13 + 14 beschrieben).

Bestimmung: Kolorimetrisch.

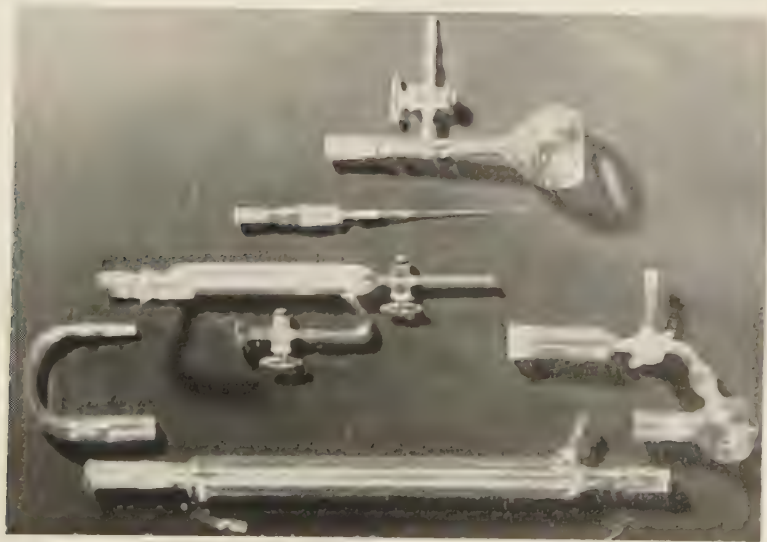


Abb. 13

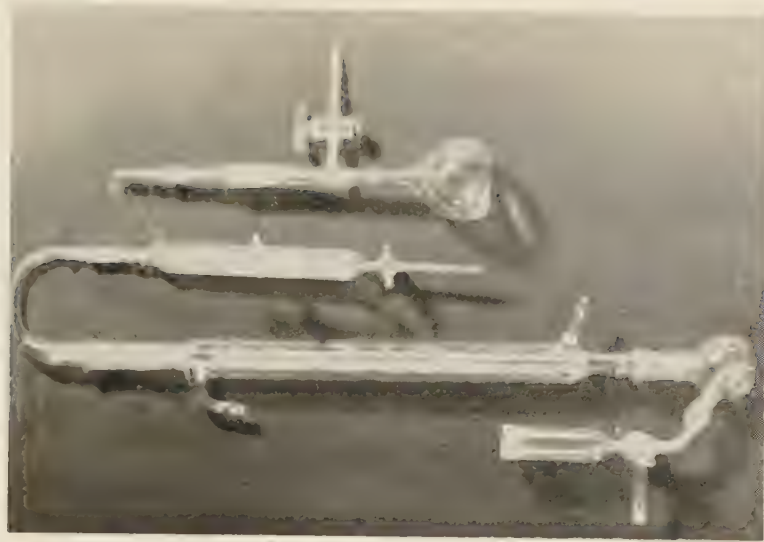


Abb. 14

Schwefelhaltige Aminosäuren:

Die Jodwasserstoffhydrolyse wurde in der gleichen Versuchsanordnung wie die Mikroschwefelbestimmung (Abb. 13 + 14) durchgeführt. Dass sie sich für die Methioninbestimmung als ungeeignet erwies, ist auf Seite 12 bereits erwähnt worden.

Daher erfolgte die Ermittlung der schwefelhaltigen Aminosäuren im Hydrolysat, das mittels Salzsäurehydrolyse bereitet wurde.

Die Substanz (Carrageen) wird mit der 10fachen Menge 20proz. Salzsäure 12 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Es entsteht ein bräunlich gefärbtes Hydrolysat, aus dem sich die Huminstoffe als braunschwarze, flockige Fällung absetzen. Das Hydrolysat wird durch einen Filtertiegel A 2 filtriert und in einem 250 ccm fassenden Messkolben aufgefangen. Nach mehrmaligem Waschen mit dest. Wasser wird der Filtertiegel zur Bestimmung der Huminstoffe bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet. Das im Messkolben mit den Waschflüssigkeiten vereinigte Hydrolysat ist mittels 2 g Kaolin zu klären und in einen 250 ccm fassenden Messkolben zu filtrieren. Die Waschung des Kaolinrückstandes erfolgt so lange, bis der Messkolben zur Marke gefüllt ist. Aus dieser Lösung wird bestimmt:

Cystin und Cystein nach dem Verfahren von O. FOLIN (Lit. 77), J. W. H. LUGG (Lit. 140) und P. BALINT (Lit. 12), modifiziert von K. FELIX und L. PENDEL (Lit. 72). Es beruht darauf, dass Cystein durch Phosphorwolframsäure (PWO₃) oxydiert wird.



Die reduzierten Heteropolysäuren (PWO₂) besitzen eine intensiv blaue Farbe und werden kolorimetrisch ausgewertet.

Cystin muss vor der Bestimmung mit schwefliger Säure zu Cystein reduziert werden.



Methionin nach dem Verfahren von J. J. KOLB und G. TOENNIES (Lit. 133). Dabei wird die reduzierend wirkende Sulphydridgruppe des Methionins mittels einer Wasserstoffperoxyd/Perchlorsäurelösung zur Sulfonsäure oxydiert. Die Auswertung erfolgt massanalytisch.

Die im Filtertiegel verbliebenen Huminstoffe werden zum Zweck der Schwefelbestimmung durch die alkalische Oxydationsschmelze (Lit. 209) aufgeschlossen; das entstandene Sulfat wird gravimetrisch (Lit. 9a; 142) oder kolorimetrisch (Lit. 118) bestimmt.

Mikroschwefelbestimmung (Lit. 118; 195)

Diese Methode eignet sich besonders gut zur quantitativen Bestimmung von Sulfat- und Esterschwefel in organischem Material. Dabei stört etwa vorhandener Eiweiss-Schwefel oder direkt an Kohlenstoff gebundener Schwefel nicht oder nur wenig Tab. 8, Seite 16).

Reaktionsmechanismus: Der Sulfat- und Esterschwefel wird durch eine Mischung von Jodwasserstoffsäure (zur Methoxylbestimmung nach Zeisel), Ameisensäure und Kaliumhypophosphit quantitativ zu Schwefelwasserstoff reduziert. Dieser bildet in einer Zink-Natriumacetatlösung Zinksulfid, welches sich mit einer Aminodimethylanilinlösung unter Zusatz von Ferriammoniumsulfat zu Methylenblau umsetzt. Die Ermittlung der Schwefelmenge erfolgt kolorimetrisch.

Der grosse Vorteil dieser Mikroschwefelbestimmung dürfte gegenüber anderen Methoden z.B. von P. LEONARDU und L. SHIRLEY (Lit. 138) darin zu sehen sein, dass die Farbintensität der gebildeten Methylenblaulösung innerhalb von 24 Stunden keine Veränderung erfährt. Es ist daher nicht notwendig, bei Reihenversuchen immer den gleichen Zeitraum zwischen Bildung des Methylenblaus und der kolorimetrischen Messung einzuhalten.

Nitrate in einer Menge über 6 mg wirken sich störend auf die Schwefelbestimmung aus, da der reduktiv gebildete Schwefelwasserstoff zurückoxydiert wird. Die Entfernung der Nitrate kann nach der im Schrifttum (Lit. 118) angegebenen Methode erfolgen.

Die Apparatur zur Schwefelbestimmung gleicht im wesentlichen der im Schrifttum angegebenen von C. M. JOHNSON und H. NISHITA (Lit. 118), sowie von H. ROTH (Lit. 195) (Abb. 13 + 14).

Eine Änderung musste insofern vorgenommen werden, als sich am Ende des schwefelwasserstoffzuführenden Rohres, welches in die Absorptionslösung eintaucht, schwer entfernbares Zinksulfid absetzt. Dieses Rohr wurde daher durch eine Kapillare ersetzt, die nach dem Ablauf des Reduktionsvorganges abgebrochen wird und während der anschliessenden Reaktionen im Messkolben verbleibt.

Eine weitere Änderung der Apparatur der oben erwähnten Autoren wurde notwendig, da bei Zugabe der farberzeugenden Lösungen in den Messkolben, der das gebildete Zinksulfid enthält, Schwefelwasserstoff entweicht und damit der Reaktion entzogen wird. Bei schnellstem und geschicktestem Manipulieren ist dies nicht zu verhindern. Es ist daher für den Messkolben ein Aufsatz konstruiert worden (Abb. 15), mit dessen Hilfe es möglich ist, auf Grund eines im Messkolben angelegten schwachen Vakuums die farberzeugenden Lösungen nachein-

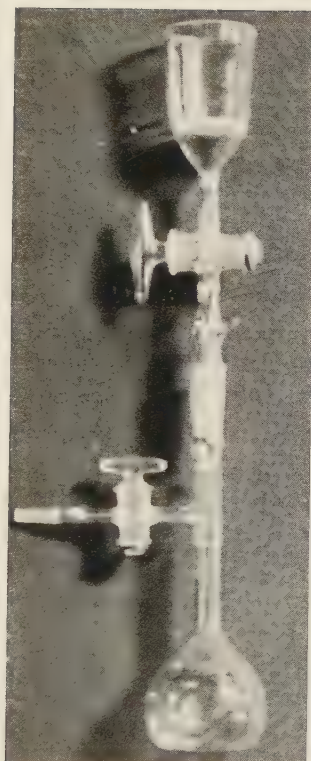


Abb. 15

ander, ohne den Messkolben zu öffnen, in diesen hineinzusaugen. Dabei erfolgt gleichzeitig eine Filtration der Lösungen, wodurch eine Verunreinigung der zur kolorimetrischen Untersuchung bestimmten Lösung vermieden wird.

b) Ermittlung anorganischer Bestandteile

Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL (Lit. 220a) und DUMAS (Lit. 81)

Natrium:

Aufschluss: Konz. Schwefelsäure + Salpetersäure.

Bestimmung: Differenzbestimmung mit Kalium zusammen als Sulfate (Lit. 9b).

Fällung: Aus der Lösung der Sulfate als Zink-Natrium-Uranylacetat (Lit. 219).

Massanalytisch: Das zu Uransulfat verwandelte Zink-Natrium-Uranylacetat durch Cadmium-Reduktor zu Uranosulfat reduziert und mit 0.1n Kaliumpermanganatlösung titriert (Lit. 152).

Kalium:

Aufschluss: Konz. Schwefelsäure + Salpetersäure.

Bestimmung: Differenzbestimmung mit Natrium zusammen als Sulfate (Lit. 9b).

Fällung: Aus der Lösung der Sulfate als Kalium-Kalignost (Lit. 186).

Calcium:

Aufschluss: 1) Alkalische Oxydationsschmelze (Lit. 209).

2) Durch Veraschung.

Fällung: Calciumoxalat (Lit. 9c)

Wägung: Calciumoxalat (Lit. 9c) und Calciumoxyd (Lit. 9c)

Magnesium:

Aufschluss: wie bei Calcium

Fällung: Magnesiumammoniumphosphat

Wägung: Magnesiumpyrophosphat (Lit. 9d)

Ammonium:

Carrageen in Wasser suspendiert, mit Calciumoxyd im Überschuss alkalisch gemacht und die beim Sieden entweichenden Dämpfe in 0.1n HCl aufgefangen. Die überschüssige Säure mit 0.1n NaOH zurücktitriert.

Der Unterschied zu dem zitierten Verfahren beruht in der Verwendung von Calciumoxyd statt Magnesiumoxyd (Lit. 23).

Chlorid:

Aufschluss: Glühen mit Calciumoxyd (Lit. 219b)

Fällung und Wägung: Silberchlorid

c) Ionenaustauscherverfahren

Die Darstellung der definierten Schwefelsäureestersalze der Carrageen-extrakte erfolgte nach dem Ionenaustauscherverfahren. Dabei gelangte Amber-lite sowohl in der H-Form, als auch beladen mit Natrium, Kalium, Ammonium, Calcium und Magnesium zur Anwendung.

10 ccm nasser Ionenaustauscher in der entsprechenden Form werden in einem 100 ccm Messkolben mit 50 ccm eines 1proz. (1 g Carrageen auf 100 ml) Carrageenextraktes versetzt und 3 Stunden geschüttelt. Danach wird der Messkolben bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und nach Absetzen des Ionenaustauschers in der überstehenden Flüssigkeit, die einem 0.5proz. Extrakt entspricht, die Viskositätsmessungen durchgeführt.

2. Physikalisch-chemische Verfahren

a) Viskositätsmessung

Die Viskositätsmessungen erfolgten mit der Viskowaage nach HÖPLER unter folgenden, gleichen Versuchsbedingungen:

Temperatur = 20°

Kugelfaktor = 0.01

Übergewicht = 20 g

b) Elektrodialyse

Die Elektrodialyse, der Ausdruck wurde erstmalig von A. KOLLREP und A. WOHL (Lit. 134) sowie von A. BAUDRY (Lit. 15) gebraucht, ist die durch einen Gleichstrom beschleunigte Dialyse. Sie hat dieser gegenüber den Vorteil kürzerer Versuchszeiten und wesentlich geringerer anzuwendender Wassermengen.

E. HEYMANN (Lit. 111) berechnete, dass die Ionenabwanderung bei der Elektrodialyse ca 20mal so rasch ist, wie bei der Dialyse. Zur Entfernung der Elektrolyte aus Blutserum benötigt er bei Anwendung der Dialyse 42 Stunden und nur 15 Minuten mit der Elektrodialyse.

Weitere Vorteile ergeben sich durch die Anwendung mehrerer und verschieden-artiger Membranen.

Die hier beschriebenen Versuche wurden in einem eigens konstruierten Dreizellenapparat (Abb. 16 + 17) durchgeführt, der in seinem Aufbau den Apparaten von W. PAULI (Lit. 178), B. SCHWERIN (Lit. 184; 79 u. 135) sowie von G. ETTISCH und W. EWIG (Lit. 69) ähnlich ist.

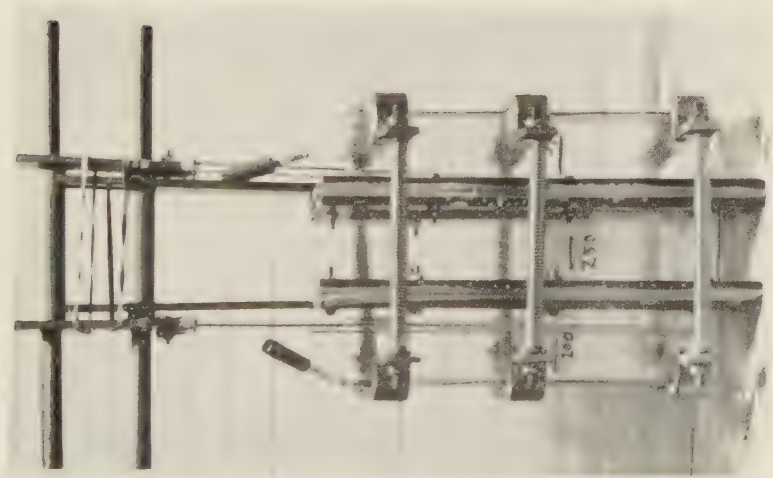


Abb. 16

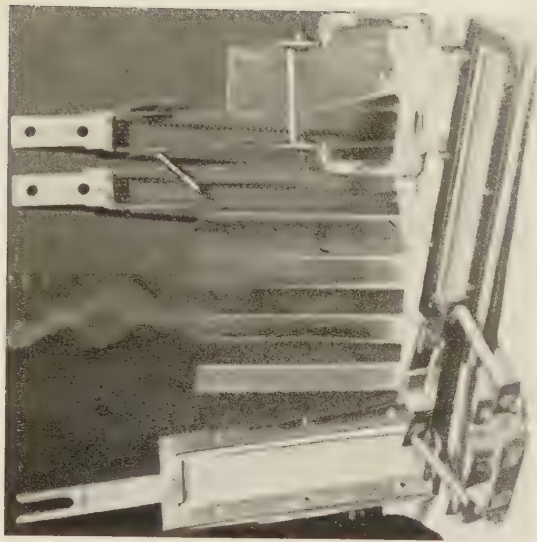


Abb. 17

Der älteste Dreizellenapparat wird 1889 von E. MAIGROT und J. SABATES (Lit. 143) beschrieben, die ihn zur Reinigung von Zuckersäften verwandten.

Wie aus Abb. 16 und 17 hervorgeht, ist die Handhabung und Reinigung des Apparates ausserordentlich leicht durchzuführen. Zur Konstanthaltung der Zellflüssigkeiten war es notwendig, die Apparatur in einer pneumatischen Wanne einer ständigen Kühlung auszusetzen.

Daten der Versuchsanordnung:

Flüssigkeitsmenge der Zellen	250 ccm
Membranoberfläche	$4 \cdot 34 = 136$ qcm
Kathode	Silberdraht
Anode	Platindraht
Kathodenmembran	Cellophan
Anodenmembran	Cellophan
Elektrodenabstand	8 cm
maximale Spannung	bis 350 V
maximale Stromstärke	bis 60 mA
maximale Stromdichte	0.4 mA/qcm
Temperatur der Zellflüssigkeiten	18-20°

Grundsätzlich kam nur redestilliertes Wasser zur Anwendung. Das Wasser der Elektrodenzellen wurde stündlich oder alle 2 Stunden gewechselt, um die abgewanderten Ionen dem Versuch zu entziehen.

Im allgemeinen, ausser bei der Bestimmung der Basen-Säuren-Gehalte der Elektrodenzellen, war nur die Anodenflüssigkeit von Interesse, in welche das anorganische Sulfat-Ion hineinwandert und hier nach den üblichen Methoden gravimetrisch oder kolorimetrisch bestimmt wurde.

Die Membranen wurden vor jedem Versuch mit redestilliertem Wasser elektrodialytisch gereinigt. Versuche mit verschiedenen Membranen (Kolloidium, Schweinsblase, Cellophan) führten zu dem Ergebnis, dass Cellophan der Firma Kalle u. Co für die hier durchzuführenden Untersuchungen am geeignetsten ist.

c) Elektrophorese

Die papierelektrophoretischen Untersuchungen sind in dem Elphor-H Gerät nach W. GRASSMANN und K. HANNIG durchgeführt worden.

Papier: Schleicher u. Schüll Nr. 2043 b

Elektrophoresezeit: 3 Stunden

Stromstärke: 20 mA

Von mehreren angewandten Pufferlösungen erwies sich der Boratpuffer pH 8 am geeignetsten.

Die papierelektrophoretische Untersuchung zum Zweck der präparativen Aufarbeitung der Carrageenextrakte erfolgte im Elphor-V Gerät nach W. GRASS-MANN und K. HANNIG.

Papier: Elphor-V-Trennbogen, Schleicher u. Schüll Nr. 2043 bm

Elektrophoresezeit: 24 Stunden

Stromstärke: bis 40 mA

Puffer: Boratpufferlösung pH 8

Die Entwicklung erfolgte in beiden Fällen mit Toluidinblaulösung.

d) Papierchromatographie (Lit. 50)

Papier: Schleicher u. Schüll Nr. 2043 b

Zucker: (Lit. 50a)

Hydrolyse: Salzsäurehydrolyse im zugeschmolzenen Reagenzglas bei 105°C.

Steigzeit: Aufsteigend 12 Stunden

Lösungsmittel: n-Butanol Eisessig Wasser-Gemisch.

Entwicklung: Anilinphthalat-Lösung

Aminosäuren: (Lit. 50b)

Hydrolyse: Salzsäurehydrolyse.

Steigzeit: Zweidimensional je 12 Stunden.

Lösungsmittel: 1) wässrige Phenollösung

2) Butanol Ameisensäure Wasser-Gemisch

Entwicklung: Ninhydrin.

Auf- und absteigende papierchromatographische Untersuchungen, an unbehandelten Carrageenextrakten in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten keine brauchbaren Ergebnisse (Anfärbung mit Toluidinblaulösung).

e) Sonstige Verfahren

Wassergehalt:

Trocknung bei 90° bis zur Gewichtskonstanz.

Asche: Nach DAB 6

Rohfaser: Nach K. SCHARER und H. THALER (Lit. 200).

E. Zusammenfassung

Carrageen gehört zu den schwefelreichsten Organismen. Die vorliegende Untersuchung befasst sich vornehmlich mit den Bindungsformen des Schwefels und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der schwefelhaltigen Verbindungen in wässrigen Kalt- und Heissextrakten.

- 1) Der Schwefel verteilt sich zu etwa 95% auf sulfatförmig gebundenen Schwefel und solchen, der als Sulfidschwefel Bestandteil von schwefelhaltigen Aminosäuren ist. Im Vordergrund des Interesses steht der Hauptanteil des Sulfatschwefels, der mit Polysacchariden in esterförmiger Bindung vorliegt. Die einzelnen, hier ermittelten Bindungsformen des Schwefels werden bilanzmässig einander gegenübergestellt.
- 2) Die Eigenschaften der Carrageenextrakte sind von den vorhandenen Polysaccharidschwefelsäureestern bzw. deren Salzen abhängig. Dabei wird die Löslichkeit von der Anzahl der esterförmig gebundenen Sulfatgruppen beeinflusst, die Viskosität von Grösse und Struktur des Kohlenhydratanteils. Durch Warm- und Kaltmazeration werden unterschiedliche Substanzen herausgelöst. Unterschiede in der Zusammensetzung geben sich wie folgt zu erkennen:
 - a) Die Viskositäten, die Trockenrückstände und die Schwefelgehalte des Heissextraktes sind höher als die des Kaltextraktes.
 - b) Die Trockenrückstände des Heissextraktes weisen einen niedrigeren Schwefelgehalt auf als die des Kaltextraktes, d.h. die bei der Heissextraktion in Lösung gehenden Bestandteile des Carrageens sind schwefelärmer, also weniger stark verestert als die durch Kaltextraktion gewonnenen.
 - c) Mit steigender Konzentration nimmt der in Lösung gehende Anteil bei der Heissextraktion um etwa 14% und bei der Kaltextraktion um 20% ab, während die Kurven der Schwefelgehalte (auf Gesamtschwefel bezogen) beim Heissextrakt fallende und beim Kaltextrakt steigende Tendenz zeigen. Beide Kurven nähern sich derartig einander, dass bei einer Carrageenkonzentration von etwa 2 g auf 100 ml Wasser ein Heiss- und Kaltextrakt resultieren, die einen annähernd gleichen Schwefelgehalt besitzen, sich aber hinsichtlich der Viskosität und der Trockenrückstände wesentlich voneinander unterscheiden.
 - d) Die Jodreaktion ist beim Heissextrakt positiv (Violettanfärbung, die beim Erwärmen verschwindet und beim Erkalten wieder in Erscheinung tritt) und beim Kaltextrakt negativ (schwache Gelbfärbung).

- 3) Reindarstellung und Untersuchung solcher Carrageenine führen zu der Erkenntnis, dass die Kohlenhydratanteile des Heiss- und Kaltextraktes hinsichtlich der chemischen Struktur, der Viskosität und der Jodreaktion Ähnlichkeiten mit den Bestandteilen der Stärke, Amylopektin und Amylose, aufweisen. Der Kaltextrakt entspricht dem Amylosetyp (niedrigere Viskosität, negative Jodreaktion, kettenförmig-unverzweigte Struktur), der Heissextrakt dem Amylopektintyp (hohe Viskosität, positive Jodreaktion, kettenförmig-verzweigte Struktur).

Die Bestandteile des Heissextraktes wandern elektrophoretisch langsamer als die des Kaltextraktes, die reicher an anionenaktiven Gruppen und unkomplizierter im Molekülaufbau sind.

Die Annahme kettenförmig-unverzweigter Polysaccharide im Kaltextrakt aus Carrageen wird auch gestützt durch die Untersuchungsergebnisse an synthetisch gewonnenen Pektinschwefelsäureestern mit unverzweigter Struktur.

- 4) Für die Formeln dieser Carrageenin-Inhaltsstoffe werden neue Vorschläge gemacht. Zwei Schwefelsäurereste entfallen im Kaltextrakt (unverzweigte Struktur) auf vier und im Heissextrakt (verzweigte Struktur) auf fünf Monosaccharid-Einheiten.
- 5) Die Gegenüberstellung der im Meerwasser und im Carrageen enthaltenen anorganischen Bestandteile zeigt eine zum Teil beträchtliche Anreicherung im Carrageen (z.B. Schwefel 1 : 72) und nur im Falle des Chlors eine Verminderung. Das Verhältnis von Natrium zu Kalium beträgt im Meerwasser etwa 29 : 1 und ist im Carrageen (1 : 9) zu Gunsten des Kaliums verschoben.
- 6) Der Kationenanteil in Carrageen-Zubereitungen ist für deren Eigenschaften wesentlich verantwortlich. Diese Aussage wird erhärtet durch Versuche mit definierten Verbindungen, die auf dem Wege des Ionenaustausches aus dem ursprünglich vorhandenen Kationengemisch hergestellt wurden. Diese Salze zeigen in Abhängigkeit von der Wertigkeit des betreffenden Kations hinsichtlich der Viskositäten folgende Eigenschaften, die beim Heissextrakt stärker in Erscheinung treten als beim Kaltextrakt.
- a) Zweiwertige Kationen vermindern die Viskosität, einwertige Ionen erhöhen sie.
 - b) Der unbehandelte Extrakt nimmt in beiden Fällen als Kationengemisch eine Mittelstellung ein.
 - c) Die freien Säuren reihen sich bei den zweiwertigen Ionen ein. Die Viskositätsveränderung ist hier auf die starke pH-Verschiebung in das saure Milieu zurückzuführen.

F. Literaturverzeichnis

Bei den Publikationen, die das Carrageen betreffen, ist der Titel,
wo er ermittelt werden konnte, angegeben

- 1) H. H. ALLAN
Report of Botany Division, Wellington. (New Zealand, as substitute for Irish moss)
Chem. Abstr. 37, 6303 (1943)
- 2) W. J. ALLINGHAM
Lecithin composition (with carrageen).
Chem. Abstr. 42, 8997 (1948)
U. S. 2,470,281 (1949)
- 3) W. J. ALLINGHAM
Lecithin-gum preservative coating for foods.
Chem. Abstr. 43, 5881 (1949)
U. S. 2,470,281 (1949)
- 4) A. d'AMORE
Carrageen in einem Mittel zur Verhütung bzw. Entfernung von Kesselstein-
ansätzen an Kesseln, Kondensatoren und dergl.
Z. 108, 2840 Bd. I, 2 (1937)
Ir. P. 331 586 vom 14/2. 1935
- 5) ANNON
Chem. Abstr. 38, 1317 (1944)
Bull. Imp. Inst. 41, 163 (1943)
- 6) E. ARENDS
Beitrag zur Tablettenherstellung in der Apotheke im Krieg.
Z. 119, 489 Bd. I (1948)
Pharmaz. Ztg. 83, 166 (1947)
- 7) J. AUGUSTIN
Austausch von Glycerin in Zahnpasten
Z. 108, 3828 Bd. I, 3 (1937)
Dtsch. Parfüm-Ztg. 23, 55 (1936)
- 8) J. AUGUSTIN
Stabilisierung von Zahnpasten, die wenig oder keine Seifen enthalten.
Z. 107, 4759 Bd. I, 2 (1936)
Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 31, Nr. 6, 81 (1936)

- 9) AUTENRIETH; O. KELLER
Quantitative chemische Analyse, 9. Aufl. (1954)
a) Seite 119
b) 114
c) 62
d) 23
- 10) G. L. BAKER
Edible gelling composition containing Irish moss extract, locust bean gum and edible salt.
Chem. Abstr. 43, 5132 (1949)
U. S. 2,466,146 Apr. 5 (1949)
- 11) G. L. BAKER; J. E. CARROW; C. W. WOODMANSEE
Three-element colloid makes better low-solid gel.
Chem. Abstr. 43, 5510 (1949)
Food Inds. 21, 617, 711 (1949)
- 12) P. BALINT
Biochemic. J. 26, 2144, 2160 (1932)
- 13) J. C. BARTLET; E. LIST; M. PAGE; R. A. CHAPMAN
Schwermetalle in gelierenden und stabilisierenden Mitteln.
Chem. Abstr. 47, 8289 (1953)
Can. J. Technol. 31, 146 (1953)
- 14) N. V. BATAAFsche Petroleum Maatschappij
Fäulnishemmende Farben, besonders für Schuffsböden.
Chem. Abstr. 45, 2232 (1951)
Dutch 66, 089, July 15 (1950)
- 15) A. BAUDRY
U.S.A.P. 711,375 (1902)
- 16) S. T. BAYLEY
X-ray and infrared studies on carrageenin.
Chem. Abstr. 49, 13322 (1955)
Biochim. Biophys. Acta 17, 194 (1955)
- 17) H. A. BECHTOLD
Carrageen bei der Herstellung von Spinnenschmälzen
Z. 114, 909 Bd. I, 1 (1943)
D.R.P. 727 778 Kl. 29 b vom 16. 3. 1938

- 18) C. H. BECKER
Thickening agents used in pharmacy.
Chem. Abstr. 49, 1279 (1955)
Am. Profess. Pharmacist 20, 939 (1954)
- 19) F. BENTE
Über eine andersartige Darstellung von Lävulinsäure
Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 417 (1875)
- 20) F. BENTE
Zur Darstellung der Lävulinsäure und über Carrageenzucker.
Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 1157 (1876)
- 21) S. BERGSTRÖM
The active group of heparin.
Chem. Abstr. 30, 1074 (1936)
Naturwissenschaften 23, 706 (1935)
- 22) E. BERL
Production of oil from plant material.
Chem. Abstr. 38, 3445 (1944)
Science 99, 309 (1944)
- 23) H. BILTZ; W. BILTZ
Ausführung quantitativer Analysen, 6. Aufl. (1953) Seite 196
- 24) N. BLIHOVDE
Zur Stabilisierung von Nahrungsmitteln.
Chem. Abstr. 46, 11502 (1952)
U.S. 2,604, July 22 (1952)
- 25) N. BLIHOVDE
Purification of Irish moss.
Chem. Abstr. 39, 4706 (1945)
U.S. 2,382,286, Aug. 14 (1945)
- 26) Ch. BLONDEAU
Das Goemin, der indifferente Bestandteil von Fucus crispus.
Compt. rend. LX, 860
Repert. f. Pharmacie XV, 37 (1866)
J. de Pharm. et de Chimie, Tome II, 159 (1865)
- 27) J. W. BOYD; H. M. BISSET; H. L. A. TARR
Further observation on the distribution of the chlortetracycline throughout ice blocks.
Chem. Abstr. 49, 15106 (1955)
Fisheries Research Board Can. Progr. Rept. Pacific Coast Stas. Nr. 102, 14
(1955)

- 28) E. F. BRYANT
Use of thoriumnitrate to distinguish between pectin and certain gums.
Chem. Abstr. 35, 2223 (1941)
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 103 (1941)
- 29) J. BUCHANAN; E. E. PERCIVAL; E. G. V. PERCIVAL
Die Polysaccharide des Carrageens, 1. Mitt. Die 1,3-Bindung der Galaktosereste und Schwefelsäureester.
Z. 114, 719, Bd. II (1943)
J. chem. Soc (London) 51 (1943)
Chem. Abstr. 37, 3406 (1943)
- 30) H. N. BUNDENSEN; M. J. MARTINECK
Bericht über die Trennung, Nachweis und Identifizierung gebräuchlicher, pflanzlicher Gummi in Milchprodukten unter besonderer Berücksichtigung der Alginat.
Chem. Abstr. 48, 14012 (1954)
J. Milk and Food Technol. 17, 79, 105 (1954)
- 31) H. G. BUNGENBERG de JONG; O. S. GWAN
Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide. VI. Mitt. Der Elektroviskose Effekt bei zwei hydrophilen Solen, die dem Gesetz von Poiseuille nicht folgen (Semen Lini u. Carrageen-Schleim).
Kolloidchem.-Beih. 29, 436 (1929)
Chem. Abstr. 24, 2934 (1930)
- 32) H. G. BUNGENBERG de JONG; J. LENS
Zur Kenntnis der Komplexkoazervation. VII. Mitt. über Autokomplexkoazervation
Z. 103, 2256 Bd. I, 2 (1932)
Biochem. Z. 235, 185 (1931)
- 33) H. G. BUNGENBERG de JONG; H. R. KRUYT; J. LENS
Zur Kenntnis lyophiler Kolloide.
Z. 104, 392 Bd. I, 1 (1933)
Kolloidchem.-Beih. 36, 429 (1932)
Chem. Abstr. 27, 458 (1933)
- 34) H. G. BUNGENBERG de JONG; P. van der LINDE
Komplexbeziehungen in lyophilen kolloiden Systemen. V. Mitt. Die autokomplexe Flockung des Sols aus Carrageenschleim.
Z. 106, 1348 Bd. I, 1 (1935)
Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 53, ((4) 15) 737 (1934)
Chem. Abstr. 29, 2050 (1935)

- 35) H. G. BUNGENBERG de JONG; P. van der LINDE
Zur Kenntnis der Komplexkoazervation. XIX. Mtt. a) weitere Beispiele von Autokomplexkoazervation (bzw. Flockung) bei negativen und positiven hydrophilen Solen; b) Korrelation zwischen reziproken Hexolzahlen und Neigung der negativen hydrophilen Sole zur Autokomplexkoazervation (bzw. Flockung).
Z. 107, 2304 Bd. I, 1 (1936)
Biochem. Z. 262, 390 (1933)
- 36) H. G. BUNGENBERG de JONG; C. H. REHRING
Flockung von Gelatine + Carrageen + Alkali- oder Erdalkalikationen.
Z. 114, 2576 Bd. I, 2 (1943)
Proc. nederl. Akad. Wetensch. 45, 713 (1942)
Chem. Abstr. 38, 5712 (1944)
- 37) H. G. BUNGENBERG de JONG; C. H. REHRING
Flockung von Eierlecithin + Carrageen + kristalloide Kationen.
Z. 114, 2576 Bd. I, 2 (1943)
Proc. nederl. Akad. Wetensch. 45, 705 (1942)
Chem. Abstr. 38, 5712 (1944)
- 38) H. G. BUNGENBERG de JONG; C. H. REHRING
Flockung von Sojabohnenphosphatid + Carrageen + kristalloide Kationen.
Z. 114, 2576 Bd. I, 2 (1943)
Proc. nederl. Akad. Wetensch. 45, 697 (1942)
Chem. Abstr. 38, 5712 (1944)
- 39) H. G. BUNGENBERG de JONG; P. H. TEUNISSEN
Negative, nicht amphotere Birkolloide als hochmolekulare Elektrolyte. I. Mtt. Reziproke Hexolzahl und elektrochemisches Äquivalentgewicht, Ladungsdichte und Solstabilität.
Z. 110, 46 Bd. I, 1 (1939)
Kolloidchem.-Beih. 47, 254 (1938)
- 40) M. R. BUTLER
Some Properties of the polysaccharide complex from marine algae, *Chondrus crispus*.
Biochem. J. 28, 759 (1934)
Chem. Abstr. 28, 6767 (1934)
- 41) M. R. BUTLER
Effect of its nitrogen content of the decomposition of the polysaccharide extract of *Chondrus crispus*.
Chem. Abstr. 31, 7940 (1937)
Biol. Bull. 73, 143 (1937)

- 42) M. R. BUTLER
Seasonal variations in *Chondrus crispus*.
Chem. Abstr. 30, 8309 (1936)
Biochem. J. 30, 1338 (1936)
- 43) M. R. BUTLER
A note on the nitrogen of the polysaccharide complex from *Chondrus crispus*.
Chem. Abstr. 29, 5885 (1935)
Biochem. J. 29, 1025 (1935)
- 44) J. H. CANNON
Report on (the identification of) gums in drugs.
Chem. Abstr. 28, 6529 (1934)
30, 245 (1936)
32, 307 (1938)
34, 224 (1940)
J. Assoc. Official Agr. Chem. 17, 468 (1934)
18, 552 (1935)
20, 588 (1937)
22, 726 (1939)
- 45) N. CHATTERJE
Untersuchungen von Dorschlebertranemulsionen. Antagonismus der Emulgierungsmittel.
Z. 108, 3771 Bd. I, 3 (1937)
J. Indian chem. Soc. 13, 563 (1936)
- 46) R. CHESNAU
Die Algen und ihre Anwendung
Z. 103, 2402 Bd. I, 2 (1932)
Rev. gen. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9, 1265 (1931)
- 47) W. H. COOK; R. C. ROSE; J. R. COLVIN
Molekulare Eigenschaften des Carrageenins (Elektrophorese und Sedimentation).
British Abstr. A 3, 1399 (1952)
Chem. Abstr. 46, 6902 (1952)
Biochim. Biophys. Acta 7, 601 (1951)

- 48) W. H. COOK; R. C. ROSE; J. R. COLVIN
Elektrophoretische-, Sedimentations- und Diffusionseigenschaften
von Carrageeninen.
Z. 124, 3101 Bd. III (1953)
Biochim. Biophys. Acta (Amsterdam) 8, 595 (1952)
Chem. Abstr. 47, 3356 (1953)
British Abstr. A 3, 946 (1953)
- 49) R. CORTESI
Carrageen and its mucilage.
Chem. Abstr. 41, 2602 (1947)
Ber. schweiz. botan. Ges. 54, 245 (1944)
- 50) F. CRAMER
Papierchromatographie, 3. Aufl. Verlag Chemie
a) Seite 69 b) Seite 54
- 51) F. DANNENBERG
Über die Koagulation von Quarz- und Bolussuspensionen durch
Gelatine, Carrageensol und Elektrolyte.
Z. 101, 3521 Bd. II, 2 (1930)
Kolloidchem.-Beih. 31, 447 (1930)
Chem. Abstr. 25, 3541 (1931)
- 52) J. DANO
Alginate und Carrageenate in der Kosmetik.
British Abstr. B 2, 58 (1953)
Industr. Parfum 7, 227 (1952)
- 53) C. W. DECKER
Erdbeereiscreme.
Chem. Abstr. 47, 227 (1953)
Can. Dairy Ice Cream J. 30, Nr. 6, 46 (1951)
- 54) E. T. DEWAR; E. G. V. PERCIVAL
A polysaccharide from *Gigartina stellata*. The isolation of crystalline
2,6-dimethyl- β -D-galaktopyranose from the methylated polysaccharide.
Chem. Abstr. 40, 1790 (1946)
Nature 156, 633 (1945)
- 55) E. T. DEWAR; E. G. V. PERCIVAL
Die Polysaccharide des Carrageens. II. *Gigartina stellata* Polysaccharide.
J. chem. Soc. 323, 1622 (1947)
Chem. Abstr. 42, 3332 (1948)

- 56) C. DHERÉ
Compt. rend. Acad. Sciences 150, 993 (1910)
J. Physiol. et Phatol. gen. 13, 157 (1911)
Kolloidchem. Z. 41, 243, 315 (1927)
- 57) R. G. DIEZ
Carrageenwirkung auf die Penizillinstabilisierung.
Chem. Abstr. 47, 7160 (1953)
Tesis quim. Univ. Chile 2, 180 (1950)
- 58) T. DILLON; P. O'COLLA
Konstitution des Carrageenins.
British Abstr. A 2, 354 (1952)
Biochim. Biophys. Acta 8, 595 (1952)
Chem. Abstr. 46, 439 (1952)
Proc. roy Irish Acad. 54, 51 (1951)
- 59) T. DILLON
Die Acetylose von Carrageenschleim.
Z. 111, 1434 Bd. II, 2 (1940)
Nature (London) 145, 749 (1940)
Chem. Abstr. 34, 5416 (1940)
- 60) K. S. DODGSON; F. A. ROSE; B. SPENCER
Sulfatases X. The isolation and characterization of biosynthetic arylsulfates.
Chem. Abstr. 49, 13305 (1955)
Biochem. J. 60, 346 (1955)
- 61) J. V. Mac DONOUGH
Klären und Stabilisieren von Bier.
Z. 125, 7072 Bd. VI (1954)
Chem. Abstr. 48, 2982 (1954)
A.P. 2, 658,829, vom 19. 4. 1952
- 62) D. Mac DOUGALL
Effect of processing and storage on the quality of gelose from Irish moss.
Chem. Abstr. 42, 5137 (1948)
Can. J. Research 26 F, 160 (1948)
- 63) K. EISELE
Carrageen in Haut und Haarpflegemitteln.
Z. 123, 5498 Bd. II, 1 (1952)
D.B.P. 831 736 Kl. 23e vom 22. 11. 1949.

- 64) J. EISSES
Carrageenin in indonesischen Algen.
Chem. Abstr. 48, 3594 (1954)
J. Sci. Research Indonesia 1, 44 (1952)
- 65) H. ELSNER
Über das Vorkommen von hochwirksamen, die Blutgerinnung hemmenden
Stoffen in Meeresalgen.
Z. 109, 2287 Bd. II, 2 (1938)
Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252, 196 (1938)
- 66) H. ELSNER
Blutgerinnungshemmende Stoffe aus Carrageen und Agar.
Z. 110, 1005 Bd. I, 1 (1939)
Chem. Abstr. 33, 2285 (1939)
D.R.P. 667 279 Kl. 30 h vom 20. 11. 1936
- 67) H. ELSNER; W. BROSER; E. BÜRGEL
Die Anwesenheit hoch aktiver Antikoagulantia in Rotalgen.
Chem. Abstr. 31, 4696 (1937)
Z. physiol. Chem. 246, 244 (1937)
- 68) H. ERBRING
Untersuchung über die Spinnbarkeit flüssiger Systeme.
Einfluss der Viskosität auf die Oberflächenspannung.
Z. 108, 551 Bd. I, 1 (1937)
Kolloidchem.-Beih. 44, 171 (1936)
- 69) G. ETTISCH; W. EWIG
Biochem. Z. 200, 250 (1928)
- 70) M. H. EWART; R. A. CHAPMAN
Carrageenbestimmung in Nahrungsmitteln.
Chem. Abstr. 47, 1865 (1953)
Anal. Chem. 24, 1460 (1952)
- 71) G. EWE
Methylenblau als Fällungsmittel für Irisch Moos.
Z. 101, 1727 Bd. II, 1 (1930)
J. Amer. pharmac. Assoc. 19, 568 (1930)
Chem. Abstr. 24, 4900 (1930)
- 72) K. FELIX; I. PENDEL
Z. physiol. Chem. 283, 128 (1948)

- 73) F. G. FISCHER; W. P. NEUMANN
Biochem. Z. 324, 447 (1953)
- 74) F. G. FISCHER; H. DÖRFEL
Biochem. Z. 324, 465 (1953)
- 75) B. W. FITZGERALD; D. M. SKAUN
Zur Bewertung der Emulgatoreneigenschaften von Carrageenin.
Z. 128, 3074 (1957)
J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 44, 358 (1955)
- 76) F. A. FLÜCKIGER; L. OBERMAIER
Über den Carrageenschleim
Neues Repert. f. Pharmacie XVII, 348 (1868)
- 77) O. FOLIN; J. M. LOONEY
J. Biol. Chem. 51, 421 (1922); 62, 183 (1924)
- 78) C. E. FOLSOME; H. O. SINGHER
Therapeutic fungicidal composition containing gentia violet.
Chem. Abstr. 44, 9126 (1950)
U.S. 2, 511, 838, June 20 (1950)
- 79) R. FRICKE; F. A. FISCHER; H. BORCHERS
Kolloidchem. Z. 39, 152, 371 (1926)
- 80) A. FRIEDEN; S. J. WERBIN
Irish moss gelling agent.
Chem. Abstr. 41, 7580 (1947)
U.S. 2, 427, 594, Sept. 16 (1947)
- 81) L. GATTERMANN; H. WIELAND
Die Praxis des organischen Chemikers, 35. Aufl. (1953) Seite 45
- 82) E. F. GLABE
Eiscremestabilisierung.
British Abstr. B 3, 297 (1952)
U.S.P. 2, 555, 849, vom 5.6. 1951
- 83) V. C. E. le GLOAHEC
Gewinnung von Pflanzenschleimstoffen.
Z. 125, 7767 Bd. VI (1954)
A.P. 2, 624, 727 vom 9.12. 1947

- 84) V. C. E. le GLOAHEC
Carrageenate, Arabate und Koacervate.
British Abstr. B 3, 297 (1952)
Chem. Abstr. 45, 10433 (1951)
U.S.P. 2,556,282 vom 12. 6. 1951
- 85) V. C. E. le GLOAHEC
Gelose-Calcium-Alginat und Caseinat.
British Anstr. B 3, 297 (1952)
U.S.P. 2,543,699 vom 27. 2. 1951
- 86) V. C. E. le GLOAHEC
Algin-Gummi-Produkte
Chem. Abstr. 44, 9592 (1950)
U.S. 2,513,416 vom 4. Juli (1950)
- 87) J. GODSTON
Seaplant extractives recovered by new technique (Manuf. and properties of Carrageen).
Chem. Abstr. 43, 9296 (1949)
Food Inds. 21, 730 (1949)
- 88) D. A. J. GORING
Natriumderivate, Elektrophorese und Gelfestigkeit von Carrageenin.
Chem. Abstr. 48, 9785 (1954)
Nature 173, 734 (1954)
- 89) D. A. J. GORING
Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Viskosität und auf die elektrische Beweglichkeit von Natriumcarrageenaten.
Chem. Abstr. 48, 8627 (1954)
J. Colloid. Sci. 6, 141 (1954)
- 90) D. A. J. GORING
Konstruktion und Gebrauch eines Halbmikro-Lichtdispersionsapparates (Proben an Carrageen).
Chem. Abstr. 48, 11151 (1954)
Can. J. Chem. 31, 1078 (1953)
- 91) J. de GRANVILLE
Rasiercreme.
Z. 125, 7531 Bd. VI. (1954)
F.P. 980 733 vom 16. 2. 1943

- 92) G.R. GRAY; J. L. FOSTER; T. S. CHAPMAN
Einfluss von Carrageen auf die Wasserabgabe von Bohrschlämmen.
Z. 114, 1937 Bd. II (1943)
Petrol. Technology 4, Nr. 5 Techn. Publ. 1351 (1941)
- 93) G. R. GRAY
Gebrauch organischer Kolloide in Bohrflüssigkeiten.
Chem. Abstr. 42, 1725 (1948)
Bull. Agr. Mech. Coll. Texas Eng. Expt. Sta Bull. Nr. 96, 63 (1946)
- 94) R. GÜNTHER
Carrageenmoosextrakt als Appreturmittel.
Z. 100, 1989 Bd. II, 2 (1929)
Seite 34, 283 (Krefeld)
- 95) A. GUTBIER; J. HUBER
Studien über Schutzkolloide. 11. Reihe: Carrageen als Schutzkolloid.
I. Mitt. Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Extrakt
von isländisch Moos.
Z. 590 Bd. III (1922)
Kolloidchem. Z. 30, 20 (1922)
Chem. Abstr. 16, 1350 (1922)
- 96) A. GUTBIER; A. WOLF; A. KIESS
Studien über Schutzkolloide. 11. Reihe: Carrageen als Schutzkolloid.
II. Mitt. Über kolloidales Silber.
Z. 590 Bd. III (1922)
Kolloidchem. Z. 30, 31 (1922)
- 97) P. HAAS
Über das Vorkommen von Schwefelsäureestern im Carrageen.
Biochem. J. 15, 469 (1921)
Z. 1248 Bd. III (1921)
- 98) P. HAAS; B. RUSSELL-WELLS
Über Carrageen. IV. Hydrolyse von Carrageenschleim.
Z. 102, 815 Bd. I, 1 (1931)
Biochemic. J. 23, 425 (1929)
Chem. Abstr. 23, 4968 (1929)
- 99) P. HAAS
Über die Natur und Zusammensetzung des Irisch Moos.
Z. 770 Bd. II (1922)
Pharmaceutical J. 106, 485 (1921)

- 100) P. HAAS; B. RUSSELL-WELLS
On the significans of the ash content of certain marine algae.
Biochem. J. 17, 696 (1923)
- 101) P. HAAS; B. RUSSELL-WELLS
Irish moss mucilage and a method for its determination
Chem. Abstr. 21, 2743 (1927)
Analyst 52, 265 (1927)
- 102) P. HAAS; T. G. HILL
Carrageen (*Chondrus crispus*).
Chem. Abstr. 16, 2710 (1922)
Ann. Appl. Biol. 7, 352 (1921)
Physiol. Abstr. 6, 158
- 103) HÄDECKE; R. BAUER; B. TOLLENS
Chem. Ztrbl. 647 Bd. I (1904)
Ann. Chem. 238, 302
Z. Ver. Rübenzucker Ind. 58 (1904) Göttingen
- 104) R. HALLER
Carrageen as thickener in textile printing, filmforming
power of foamed.
Chem. Abstr. 44, 8664 (1950)
Teintex 15, 257 (1950)
- 105) E. HARDY
Verwendung bei Textilien.
Z. 114, 386 Bd. II (1943)
Silk and Rayon 14, 652 (1940)
- 106) F. C. HARWOOD
The colloidal elektrolyt extracted from carrageen.
Chem. Abstr. 18, 189 (1924)
J. Chem. Soc. 123, 2254 (1923)
Z. 1576 Bd. III (1923)
- 107) E. HASTADEN
Carrageenmoos (Appreturmittel)
Z. 1618 Bd. I (1909)
Färber-Ztg. 20, 107
- 108) M. P. HESS; A. E. SIEHRS
Extrakte aus Irischem Moos. Z. 121, 466 Bd. I, 1 (1950)
Chem. Abstr. 43, 3542 (1949) A.P. 2,462,398 vom 1.3. 1945

- 109) M. P. HESS; A. E. SIEHRS
Gewinnung von Kohlenhydratextrakten aus den Rückständen von
Irischem Moos.
Z. 125, 10364 Bd. VIII (1954)
Can. PP. 487 666 vom 11. 10. 1945; 487 661 vom 27. 6. 1952
- 110) M. P. HESS
Stabilizer from irish moss residue.
Chem. Abstr. 43, 5132 (1949)
U.S. 2,462,863, Mar. 1, 1949
- 111) E. HEYMANN
Z. physik. Chem. 118, 65 (1925)
- 112) L. HÖRHAMMER
Teeanalyse, Anleitung zur Erkennung von Drogen in Teemischungen.
Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München
(1955)
- 113) D. S. JACKSON
The Stimulation of Connective Tissue Formation by Carrageenin.
Biochem. J. 62, 25 (1955)
- 114) M. B. JACOBS; L. JAFFE
Method for identification of the common gums.
Chem. Abstr. 25, 3510 (1931)
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3, 210 (1931)
- 115) W. JACQUES u. Co
Reinigung von Irischem Moos.
Z. 112, 2740 Bd. II, 3 (1941)
A. PP. 2,231,283 und 2,231,284 vom 29. 7. 1937
- 116) H. JANISTYN
Traganth und Carrageen-Moos. Bereitung von Gallerten und ihre
Anwendung in der Kosmetik.
Z. 102, 1365 Bd. II, 1 (1931)
Dtsch. Parfümerie Z. 17, 179 (1931)
- 117) R. JARETZKY
Lehrbuch der Pharmakognosie
Verl. Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig
- 118) C. M. JOHNSON; H. NISHITA
Analytic. Chem. 24, 736 (1952)

- 119) R. JOHNSTON; E. G. V. PERCIVAL
Die Polysaccharide von Carrageen. 3. Mitt. Die Bestätigung der
1,3-Bindung im Carrageenin und die Isolierung von Derivaten der
L-Galaktose aus einem widerstandsfähigem Bestandteil.
Z. 124, 388 Bd. I (1953)
J. chem. Soc. (London) 1994 (1950)
British Abstr. A 2, 231 (1951)
Chem. Abstr. 45, 1043 (1951)
- 120) Ed. JUSTIN-MUELLER
Die Besonderheiten einiger Reaktionen der Carrageenflechte Chondrus
crispus, besonders auf gewisse therapeutische Farbstoffe.
Z. 95, 2206 Bd. II, 2 (1924)
J. Pharm. et Chim. (7) 30, 154
Chem. Abstr. 19, 1032 (1925)
- 121) Ed. JUSTIN-MUELLER
Reaktionen der Azin- und Thioazinfarbstoffe mit der Gelose von
Chondrus crispus.
Z. 95, 2741 Bd. I, 2 (1924)
Bull. Soc. Chem. de France (4) 35, 390 (1924)
Chem. Abstr. 18, 2008 (1924)
- 122) K. KAPPELLER
Carrageen als Emulgier-, Gelier- und Dispergiermittel.
Z. 123, Bd. I, 2 1711 (1952)
Z. 121, 2298 Bd. I (1950)
Chem. Abstr. 49, 12781 (1955)
Dtsch. Drogisten Z. 5, 10 (1950)
- 123) G. KARSTEN; U. WEBER
Lehrbuch der Pharmakognosie
Verl. von Gustav Fischer, Jena
- 124) KELCO Co (V. St. A.)
Herstellung von kondensierter Milch.
Z. 112, 2338 Bd. I, 2 (1941)
A.P. 2, 223, 277 vom 16. 8. 1938
- 125) P. W. KENT; M. W. WHITHOUSE
Z. 127, 217 Bd. I (1956)
Analyst 80, 630 (1955)

- 126) J. KIGER; M. RIEGGER; J. M. ETIENNE
The effect of aging on the viscosity of pseudo-solution of carrageen and gums in various acidis solutions.
Chem. Abstr. 40, 6186 (1946)
Ann. chim. anal. 28, 123 (1946)
- 127) A. KING
The stability of emulsions. II. Emulsions stabilized hydrophilic colloids.
Chem. Abstr. 35, 950 (1941)
J. Soc. Chem. Ind. 59, 185 (1940)
- 128) G. KLEIN
Handbuch der Pflanzenanalyse.
3. Band: Spezielle Analyse; 2. Teil: Organische Stoffe.
Wien, Verl. J. Springer, 1932
- 129) J. W. KNECHTGES
Carrageenextrakt, in Fruchtsirup und beim Einfrieren ganzer Früchte.
Chem. Abstr. 45, 4852 (1951)
U.S. 2,550,656, Apr. 24 (1951)
- 130) R. KÖHLER
Neuere Ergebnisse von Arbeiten über einige seltner vorkommende makromolekulare Polysaccharide.
Die Stärke, Jahrg. 3, Heft 8, Seite 231 (1951)
- 131) R. KÖHLER; W. DIERICHs
Herstellung von gallertbildenden Alginsäurederivaten.
Z. 128, 2081 (1957)
D. B. P. 945 986 Kl. 12 o vom 28.3. 1954
- 132) J. KOK
Ersatz für Carrageen.
Z. 114, 1494 Bd. I, 2 (1943)
Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 86, 3060 (1942)
Chem. Abstr. 38, 3778 (1944)
- 133) J. J. KOLB; G. TOENNIES
Ind. Eng. Chem. analyt. Edit. 12, 723 (1940)
- 134) A. KOLLREP; A. WOHL
D.R.P. 136 670 (1901)
- 135) G. LASCH; J. REITSTÖTTER
Biochem. Z. 190, 84 (1927)

- 136) J. H. LÉON
Solution of Carrageen.
Chem. Abstr. 26, 3634 (1932)
Ger. 546,543, Dec. 15, 1929
- 137) J. H. LÉON
Carrageen moss.
Chem. Abstr. 24, 3867 (1930)
Fr. 680,188, Aug. 12, 1929
- 138) P. LEONARDU; E. L. SHIRLEY
Analytic. Chem. 23, 1709 (1951)
- 139) A. LOTTERMOSER; H. WINTER
Untersuchungen über die Grenzflächenaktivität von Salzen der höheren
Fettsäuren und einiger anderer Emulgatoren.
Z. 105, 1598 Bd. II, 1 (1934)
Kolloidchem. Z. 66, 276 (1934)
- 140) J. W. H. LUGG
Biochemic. J. 26, 2144, 2160 (1932)
- 141) LUESSEN
Handbuch der systematischen Botanik unter besonderer Berücksichtigung
der Arzneipflanzen, Leipzig 1879.
Kryptogamen I, S. 126
- 142) H. LUX
Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, München 1949.
Seite 170
- 143) E. MAIGROT; J. SABATES
D.R.P. 50 443 (1889)
- 144) G. B. MARINI-BETTÒLO; J. IBÁÑEZ
Chemical examination of Chilean algae. II. Carrageenin form algae;
polysaccharides in Chondrus canaliculatus and in Gigartina chamissoi.
Chem. Abstr. 43, 4728 (1949)
Ann. chim. applicata 38, 383 (1948)
- 145) C. R. MASSON; G. W. CAINES
Viskosität und Molegewicht von abgebautem Carrageenin.
Chem. Abstr. 48, 6151 (1954)
Can. J. Chem. 32, 51 (1954)
Z. 126, 1526 Bd. II (1955)

- 146) C. R. MASON; D. A. J. GORING
Untersuchungen an Carrageenin. Der Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Viskosität.
Z. 127, 5577 Bd. V (1956)
Can. J. Chem. 33, 895 (1955)
Chem. Abstr. 49, 15373 (1955)
- 147) C. R. MASSON
The degradation of Carrageenin. I. Kinetic in aqueous solution of pH 7.
Chem. Abstr. 49, 9718 (1955)
Can. J. Chem. 33, 597 (1955)
- 148) C. R. MASSON; D. SAUTRY ; G. W. CAINES
The degradation of Carrageenin. II. Influence of further variables.
Chem. Abstr. 49, 13311 (1955)
Can. J. Chem. 33, 1088 (1955)
- 149) M. MASTERS; R. A. Mc. CANCE
Biochem. J. 33, 1304 (1939)
- 150) A. J. MATHIEU
Tapetenklebstoff aus Carrageen und Dextrin.
Z. 115, 915 Bd. I (1944)
Belg. P. 447 623 vom 20. 10. 1942
- 151) A. MAZUR; H. T. CLARKE
J. biol. Chem. 123, 729 (1938)
- 152) L. MEDICUS
Massanalyse, 2. Aufl.
Verl. Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig
- 153) M. M. MEIJERS
Betrachtung über die Bereitung wässriger Auszüge einiger vielseitiger Grundstoffe.
Z. 110, 3145 Bd. II, 3 (1939)
Pharmac. Weekbl. 76, 1099 (1939)
Chem. Abstr. 34, 218 (1940)
- 154) F. Y. MENDELSON
Bericht über den Nachweis von Algin und Gummi in Kakaoprodukten.
Chem. Abstr. 48, 8984 (1954)
J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 36, 599 (1953)
- 155) H. MENTZEL
Carrageensalbe (Neue Arzneimittel). Z. 285, Bd. II (1923)

- 156) J. S. MERTLE
Colloids in photomechaniss.
Chem. Abstr. 32, 870 (1938)
Graphic. Arts Monthly 9, Nr. 10, 32, 34, 36 (1937)
- 157) MERZ u. Co (Frankfurt)
Herstellung von Salben und Salbengrundlagen durch Quellung
von mit Alkohol durchfeuchtetem Carrageen.
Z. 115, 875 Bd. I (1944)
D.R.P. 741 651 Kl. 30 h vom 7. 8. 1941
- 158) MERZ u. Co (Frankfurt)
Carrageen für Salbengrundlagen.
Z. 113, 2927 Bd. II, 2 (1942)
Schw. P. 218 766 vom 11. 8. 1941
- 159) G. MIDDLETON
Gummiarten in der Pharmazie.
Z. 106, 1060 Bd. II, 1 (1935)
Pharmaceutical and Cosmetics 10 (1935)
- 160) H. E. MILLSON
The phosphorescence of textile fibers and other substances.
Chem. Abstr. 38, 1883 (1944)
Textile Colorist 65, 495, 503 (1943)
- 161) L. MIRLAS
Analyse von Schlicht- und Appreturmitteln für Seide und Kunstseide.
Z. 106, 3726 Bd. II, 2 (1935)
Text. Manufacturer 61, 340 (1935)
- 162) S. MOORE
Carrageengummi in der Zuckerindustrie, zum schnelleren Absetzen
des Calciumkarbonates.
Chem. Abstr. 48, 10365 (1954)
U.S. 2,679,464, Mai 25, 1954
- 163) R. H. MORGAN
Metaalic contamination in gums and similar substances.
Chem. Abstr. 38, 5313 (1944)
Analyst 68, 331 (1943)
- 164) K. MÜNZEL
Untersuchungen an pharmazeutischen Emulgatoren für innerlichen Gebrauch
Z. 114, 1910 Bd. I, 2; 114, 651 Bd. I, 1 (1943)
Pharmac. Acta Helvetiae 17, 222 (1942); 18, 32 (1943) Chem. Abstr. 38,
215 (1944)

- 165) A. MÜTHER; B. TOLLENS
Über die Hydrolysenprodukte von Seetang (Fucus), Laminaria und Carrageenmoos.
Z. 647 Bd. I (1904)
Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 298 (1904)
- 166) L. N. MUKHERJEE; A. C. CHATTERJI
The formation on Lisegang rings and the peptizing influence of a gel.
Chem. Abstr. 24, 2359 (1930)
Kolloidchem. Z. 50, 147 (1930)
- 167) G. N. MYERS
A method of testing the stability of finely divided emulsions of oil and fats, with reference to the value of Yolk of egg, and decoction chondri as emulsifying agents.
Chem. Abstr. 33, 9356 (1939)
J. Hyg. 39, 529 (1939)
- 168) J. J. NAUGLE
Stabilisierungsmittel für Milchprodukte.
Z. 110, 2097 Bd. I, 2 (1939); 111, 2876 Bd. I, 3 (1940)
A.P. 2,183,597, vom 4. 6. 1938
- 169) J. J. NAUGLE
Sugar sirup stabilizing ice creame and cheese.
Chem. Abstr. 36, 184 (1942)
Brit. 533 259, Feb. 10, 1941
- 170) H. NEFF
Verdickungsmittel.
Chemiker Ztg. 76, 581 (1952)
- 171) S. H. NEWBURGER; J. H. JONES; G. R. CLARK
Infrarotspektren von wasserlöslichen Gummis. II. Identifizierung von Gummis.
Chem. Abstr. 47, 9040 (1953)
Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc. 19, 25 (1953)
- 172) E. K. NIELSEN; N. P. PELLICANI
Z. 125, 1782 Bd. II (1954)
Chem. Abstr. 47, 1872 (1953)
A. PP. 2,620,334 und 2,620,335 vom 8.12. 1949
Gewinnung von Carrageenextrakten zur Herstellung von Arznei- und Nahrungsmitteln.

- 173) H. W. NILSON
Nutritive value of agar and Irish moss.
Chem. Abstr. 36, 1106 (1942)
Food Research 6, 461 (1941)
- 174) A. OFNER
Mucilage suitable for use as an adhesive.
Chem. Abstr. 42, 9214 (1948)
Hung. 131, 128 (1943)
- 175) G. E. OSBORNE; C. O. LEE
Die Einwirkung gewisser Faktoren auf die Viskosität von Guar und anderen Schleimen.
Chem. Abstr. 45, 5362 (1951)
Bull. Natl. Formulary Comm. 19, 4 (1951)
- 176) E. OY
Seetang und Industrieprodukte aus Seetang.
Z. 123, 2751 Bd. I, 2 (1952)
Tidsskr. Kjemi. Bergves. Metaalurgie 10, 283 (1950)
- 177) J. PANO
Anleitung und Gebrauch der Alginat und Carrageenate in der Kosmetik.
Z. 123, 7749 Bd. II, 3 (1952)
Ind. Parfümerie 7, 227 (1952)
- 178) Wo. PAULI
Biochem. Z. 152, 355 (1924); 187, 403 (1927)
- 179) E. E. PERCIVAL
Mercaptoyses of the polysaccharide from Chondrus crispus.
Chem. Abstr. 49, 15748 (1955)
Chemistry Industry 1487 (1954)
- 180) E. G. V. PERCIVAL; J. BUCHANAN
Isolierung eines Polysaccharids aus Carrageen.
Z. 112, 1676 Bd. I, 2 (1941)
Nature (London) 145, 1020 (1940)
Chem. Abstr. 34, 7482 (1940)
- 181) A. PFISTER
Purifying Irish moss.
Chem. Abstr. 35, 3476 (1941)
U.S. 2,231,283 Feb. 11

- 182) H. PLAUSON; J. A. VIELLE
Collidpowder of carrageen moss (Dispersoids, colloid powder)
Chem. Abstr. 15, 1788 (1921)
Brit. 156, 142, Dec. 31, 1920
- 183) F. E. POTTER
Stabilisierungs- und Emulgierungsmittel für Eiscreme.
Chem. Abstr. 44, 10199 (1950)
Milk Plant Monthly 39, Nr. 4, 76 (1950)
- 184) P. H. PRAUSNITZ
Kolloidchem. Z. 29, 293 (1921)
- 185) H. PRINTZ
Algen, ihre Eigenschaften und generelle Anwendung, besonders in Norwegen.
British Abstr. B 3, 643 (1952)
Ingenioren Nr. 44, 733 (1951)
World Fish. Abstr. 3, Nr. 1, 33 (1952)
- 186) W. PRODINGER
Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse.
Die chemische Analyse. Band 37, 1954. Seite 15
- 187) C. RANKIN
The use of Irish moss as copper finnings.
Chem. Abstr. 24, 460 (1930)
J. Inst. Brewing 35, 287 (1929)
- 188) R. E. REMINGTON; E. J. COULSON; H. LEVINE
Relation of diet to goiter. IV. The antigoitrogenic value of some foods.
Chem. Abstr. 31, 2260 (1937)
J. Nutrition 12, 27 (1936)
- 189) F. A. H. RICE
A method of measuring the stabilizing power of extracts of Irish moss.
Chem. Abstr. 40, 4937 (1946)
Can. J. Research 24 B, 20 (1946)
- 190) F. A. H. RICE
The effect of solvent and temperature on the viscosity of polysaccharide of Irish moss and the effect of solvent in its initial gelation.
Chem. Abstr. 40, 4937 (1946)
Can. J. Research 24 B, 12 (1946)

- 191) O. A. RONOLD
Vergleichende Versuche über Gelierungsmittel für die Geleeherstellung,
Alginate, Carrageenin und Carboxymethylcellulose.
Z. 124, Bd. V. (1953)
Tidsskr. Hermetikind 38, 249 (1952)
Chem. Abstr. 46, 7673 (1952)
- 192) R. C. ROSE
Extraktion, Fraktionierung und Bewertung von Carrageenin.
Z. 122, 3527 Bd. II, 3 (1951)
Can. J. Res. Sect. F 28, 202 (1950)
British Abstr. B 3, 26 (1951)
Chem. Abstr. 44, 8553 (1950)
- 193) R. C. ROSE; W. H. COOK
Die Suspensionskraft und Viskosität von Carrageenin in Milch.
Chem. Abstr. 44, 1621 (1950)
Can. J. Research 27 F, 323 (1949)
- 194) L. ROSENTHALER; G. BECK
Über die Zusammensetzung von Drogenaschen III.
Z. 109, 3235 Bd. I, 2 (1938)
Pharmac. Acta Helvetiae 12, 94 (1937)
Chem. Abstr. 31, 8830 (1937)
- 195) H. ROTH
Kolorimetrische Bestimmung kleinster Mengen Schwefel.
Sonderdruck aus Band XXXVI und XXXVII, 1951 (Bericht über den
I. internationalen, mikrochemischen Kongress, 1950/7 der Mikrochemie
vereinigt mit Microchimica Acta.
- 196) B. RUSSELL-WELLS
Über Carrageen. III. Zusammensetzung der Zellwand.
Z. 548 Bd. I (1923)
Biochemic. J. 16, 578 (1922)
Chem. Abstr. 17, 798 (1923)
- 197) K. SAKUREI
Über die Absetzgeschwindigkeiten von Emulsionen, wie Milch, Blut
usw. und Pflanzensäften durch Carrageenlösungen.
Biochem. Z. 149, 525 (1924)
- 198) R. W. SANFTNER; M. M. JONES; L. F. AUDRIETH
Metal deactivators in synthesis of hydrazine.
Chem. Abstr. 49, 11965 (1955) Ind. Eng. Chem. 47, 1205 (1955)

- 199) E. SAUER; W. RUPPERT
Über den Einfluss hydrophiler Kolloide auf den Basenaustausch von Silikaten.
Z. 108, 2941 Bd. I, 2 (1937)
Kolloidchem. Z. 78, 71 (1937)
- 200) K. SCHARRER; H. THALER
Z. Lebensm. Unters. u. Forsch. 83, 144; 84, 125 (1942)
- 201) H. SCHWARZ
Plant mucilages in cosmetics.
Seifensieder Z. 68, 411, 422 (1941)
Z. 1316 Bd. I (1942)
Chem. Abstr. 37, 4855 (1943)
- 202) J. A. SERRALLACH; G. JONES
Formation of films at liquid-liquid interfaces.
Chem. Abstr. 25, 5818 (1931)
Ind. Eng. Chem. 23, 1016 (1931)
- 203) R. G. SHUTTLEWORTH
Über die industriellen Möglichkeiten Südafrikanischer Algen.
British Abstr. B 2, 864 (1951)
S. Afr. industr. Chem. 5, 54 (1951)
- 204) A. E. SIEHRS
Schleimstoffe im Irischen Moos.
Z. 122, 1774 Bd. I, 2 (1951)
Chem. Abstr. 44, 8567 (1950)
A. PP. 2, 516, 023 vom 22. 4. 1946 und 2, 516, 024 vom 1. 5. 1946
- 205) A. E. SIEHRS
Trocknung von Extraktlösungen.
Chem. Abstr. 42, 427 (1948)
U.S. 2, 431, 622, Nov. 25 (1947)
- 206) D. B. SMITH
Wirkung des K- und λ -Carrageenins auf die Viskosität der Milch,
Chem. Abstr. 2939 (1954)
Can. J. Technol. 31, 209 (1953)
- 207) D. B. SMITH; W. H. COOK
Fraktionierung des Carrageenins.
Chem. Abstr. 47, 3356, 10585 (1953)
Arch. Biochem. Biophys. 45, 232 (1953)

- 208) D. B. SMITH; W. H. COOK; J. L. NEAL
Physikalische Studien an Carrageenschleim und Carrageeninfraktionen
Arch. Biochem. 53, 192 (1954)
Chem. Abstr. 49, 2574 (1955)
- 209) R. SPRINGER; K. E. QUENTIN
Biochem. Z. 322, 183 (1951)
- 210) R. SPRINGER; R. WOLLER
Z. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. 105, Heft 5, 388 (1957)
- 211) L. S. STOLOFF
Carrageenin
British Abstr. B 3, 26 (1951)
Food Technol. 4, 138 (1950)
Chem. Abstr. 45, 2605 (1951)
- 212) L. S. STOLOFF
Curb mackerel fillet rancidity with new dip- and coat technique.
Chem. Abstr. 42, 8989 (1948)
Food Inds. 20, 1130 (1948)
- 213) L. S. STOLOFF
Irish moss extractives.
Chem. Abstr. 49, 2644 (1955)
Adv. in Chem. Ser. (Am. Chem. Soc.) 11, 92 (1954)
- 214) G. W. STOYLE
Hydrosol of Irish moss.
Chem. Abstr. 39, 4506 (1945)
U.S. 2,375,259, May 8, 1945
- 215) H. L. A. TARR
Carrageenextrakt mit Vitamin C gemischt als Antioxydanz bei Fischen.
Kontrolle der Ranzigkeit in gelagertem Fisch.
Chem. Abstr. 46, 3176 (1952)
Fish. Research Board Can. Progr. Rept. Pacific Coasts Stas Nr. 88, 67 (1952)
- 216) P. H. TEUNISSEN; H. G. BUNGENBERG de JONG
Negative, nicht amphotere Bikolloide als hochmolekulare Elektrolyte.
II. Mitt. Reihenfolge der Kationen bei der Umladung mit Neutralsalzen.
Analogien mit der Reihenfolge der Löslichkeit von entsprechenden klein-
molekularen Elektrolyten.
Z. 110, 46 Bd. I, 1 (1939)
Kolloidchem.-Beih. 48, 33 (1938)

- 217) M. TØNNESEN; K. PEDERSEN- BJERGAARD
Wirkungssteigerung von Choriongonadotropin durch Carrageenlösungen
als Lösungsmittel.
Svensk. farmac. Tidsk. 54, 617 (1952)
British Abstr. A 3, 829 (1952)
Acta andocrinol., Kbh. 5, 270 (1950)
- 218) P. M. TRAVIS
Stabilizes dispersion and the formation of shaped articles.
Chem. Abstr. 40, 5951 (1946)
U.S. 2,404,008, July 16, 1946
- 219) W. D. TREADWELL
Tabellen und Vorschriften zur qualitativen Analyse.
2. Aufl. Verl. Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig.
a) Seite 55
b) 200
- 220) W. D. TREADWELL
Lehrbuch der analytischen Chemie. 11. Aufl. 1954
a) Seite 114
b) 55
- 221) A. TSCHIRSCH
Handbuch der Pharmakognosie (1912) Seite 290
(1936) 408
- 222) A. TSCHIRSCH
Angewandte Anatomie. 1889, Seite 140
- 223) C. K. TSENG
Phycocolloids, useful seaweed polysaccharide.
Chem. Abstr. 40, 2245 (1946)
Colloid. Chem. 6, 629 (1946)
- 224) C. K. TSENG
Seaweed resources of North America and their utilization.
Chem. Abstr. 41, 3555 (1947)
Econ. Botany 1, 69 (1947)
- 225) O. TUNMANN
Anatomie und Inhaltsstoffe von Chondrus crispus.
Z. 1170 Bd. I (1909)
Apoth. Z. 24, 151 (1909)

- 226) E. WALDSTÄTTEN
Über die Wertbestimmung einiger Schleimdrogen mit Hilfe der Viskosität
ihrer wässrigen Auszüge.
Z. 107, 3146 Bd. II, 2 (1936)
Scientia pharmac. 7, 41 (1936)
- 227) A. W. WALKER
Irish Moos als Ersatz für Agar bei bakteriologischen Nährböden.
Chem. Abstr. 38, 996 (1944)
Food Research 8, 435 (1943)
- 228) C. H. WALL; W. E. HARRISON
Carrageen mit SO₂ gebleicht
Z. 104, 2840 Bd. I, 2 (1933)
J. Amer. pharmac. Ass. 21, 1146 (1932)
Chem. Abstr. 27, 1954 (1933)
- 229) C. H. WALL; W. E. HARRISON
Der Arsengehalt von irischem Moos.
Z. 105, 1492 Bd. II, 1 (1934)
J. Amer. pharmac. Ass. 23, 308 (1934)
Chem. Abstr. 28, 4538 (1934)
- 230) J. B. WEGENER
Verbesserung von gefrorenen Erdbeeren durch Carrageenextrakte.
Chem. Abstr. 45, 4371 (1951)
Food Technol. 5, 76 (1951)
- 231) S. J. WERBIN
Carrageen als Stabilisator für Eiscreme.
Z. 122, 138 Bd. I, 1 (1951)
Chem. Abstr. 44, 5496 (1950)
A.P. 2,502,397 vom 22.10. 1946
- 232) W. WILKEN
Herstellung einer wässrigen Fettlösungsemulsion mittels Carrageenmoos
Z. 105, 2147 Bd. II, 1 (1934)
D.R.P. 598 216 Kl. 23 c vom 6.12. 1932
- 233) W. T. WING
Herstellung und Verwendung von Carrageenschleim im Krieg.
Z. 115, 948 Bd. I (1944)
Pharmac. J. 149, ((4) 95) 103 (1942)
Chem. Abstr. 37, 224 (1943)

- 234) R. WOLLER
Inaugural-Dissertation d. Naturw. Fakultät der Universität München
Juli 1953
a) Seite 13
b) 28
c) 15
- 235) M. WOO
Diabetikersirup, der Carrageen enthält.
Chem. Abstr. 43, 3145 (1949)
Bull. Natl. Formulary Comm. 16, 140 (1948)
- 236) E. YOUNG; F. A. H. RICE
2-Keto-D-gluconic acid in the polysaccharide of Irish moss.
Chem. Abstr. 40, 5751 (1946); 39, 911 (1945)
J. Biol. Chem. 164, 35 (1946); 156, 781 (1944)
- 237) R. ZSIGMONDY
Die hochrote Goldlösung als Reagenz auf Kolloide.
Z. f. anal. Chem. 40, 697 (1901)
- 238) ZWAADENMAKER; F. HOGEWIND
Die lichtelektrische Empfindlichkeit von Gelen.
Z. 742 Bd. III (1919)
Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 1083.

Lebenslauf

Am 28. März 1925 wurde ich, Krafft-Christian Beringer, in Berlin als Sohn des Chemikers Christian-August Beringer und seiner Ehefrau Xenia, geb. Loeffler, geboren.

Nach Besuch der Volksschule (1931-1936) in Berlin war ich drei Jahre Schüler des Herder-Gymnasiums am gleichen Ort (1936-1939) und trat dann in die Oberschule in Bad Tölz (Oberbayern) über, die ich bis zur Einberufung zum Arbeitsdienst (1943) besuchte. Im Herbst des gleichen Jahres wurde ich zur Kriegsmarine eingezogen. 1945 kehrte ich aus der Tschechoslowakei nach Hause zurück und trat 1946 als Praktikant in die Schützenapotheke in Bad Tölz ein. 1947 bestand ich an der Universität München das Abitur und beendete 1948 mit dem pharmazeutischen Vorexamen meine Lehrzeit.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich das Pharmaziestudium an der Hochschule Regensburg (1 Semester) und setzte es bis zum pharmazeutischen Staatsexamen im März 1952 an der Universität München fort.

1950 vermählte ich mich mit Fräulein Eveline Kehl, Tochter des Dr. jur. Werner Kehl und seiner Ehefrau Auguste, geb. Cohnitz.

Am 4. Januar 1954 erhielt ich rückwirkend vom 1. Dezember 1952 die Bestallung als Apotheker.

Mit der vorliegenden Arbeit beschäftigte ich mich vom Mai 1953 bis zum November 1957.

